
CHEMISTRY
LIBRARY







Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington-A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Florenz, H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Dorpat, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich, Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal.

Zwanzigster Band.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1899.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 8. März 1899.

Heft 2.

Ausgegeben am 1. April 1899.

Heft 3.

Ausgegeben am 25. April 1899.

Über eine Methode zur Bestimmung des Fluors neben Kohlensäure und den Fluorgehalt von einigen Zähnen.

Von

WALTHER HEMPEL und W. SCHEFFLER.

Mit 4 Figuren im Text.

Obgleich eine grofse Anzahl von Chemikern sich mit der Bestimmung des Fluors beschäftigt haben, findet sich doch keine Methode in der Litteratur beschrieben, die eine genaue Bestimmung von Fluor neben Kohlensäure und Kieselsäure gestattet. Da aber die natürlichen Fluorite sehr häufig mit Karbonaten und Silikaten angetroffen werden und auch bei der Ermittelung des Fluorgehaltes von Teilen von Pflanzen und Tieren diese beiden Bestandteile immer in Frage kommen, so ist gerade für eine derartige Methode ein besonderes Bedürfnis vorhanden. Versucht man die Kohlensäure mittels verdünnter Essigsäure aus den zu untersuchenden Körpern zu entfernen, so findet man, dafs man entweder einen geringen Verlust an Fluor erleidet, oder dafs es nicht gelingt, die Kohlensäure vollständig zu entfernen. Es ist das der Grund, warum sich so aufserordentlich widersprechende Angaben über Fluorgehalt der Knochen und Zähne finden. Nach den in der Litteratur vorliegenden Angaben erschien es möglich, dafs die einerseits von FRESENIUS und andererseits von TAMANN ausgearbeiteten Methode, die Bestimmung von Fluor neben Kohlensäure vornehmen zu können.

Nach FRESENIUS werden die Fluorite in einem Glaskolben mit Kieselsäure und Schwefelsäure bei einer Endtemperatur von 150° zersetzt, das gebildete Fluorsilicium durch Überleiten von Luft, welche vorher mit Schwefelsäure, Natronkalk und Chlorcalcium von jeder Spur Kohlensäure und Wasser befreit worden ist, in U-förmige Röhren getrieben, die einerseits mit Wasser befeuchtete

Bimsteinstücke, andererseits Natronkalk und Chlorcalcium enthalten, nachdem es vorher ein leeres U-förmiges Glasrohr und eine Röhre mit Chlorcalcium mit entwässertem Kupfervitriol überzogenen Bimsteinstücke passiert hat. Die letzteren Röhren sollen verhindern, daſs Schwefelsäure oder Salzsäure in das mit Wasser gefüllte Rohr gelangt. Das Fluorsilicium wird durch die mit Gewichtszunahme der mit Wasser und Bimsteinstücke und der mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllten Röhren ermittelt. Die Methode ist bei Gegenwart von Kohlensäure natürlich nicht anwendbar, weil das Wasser und der Natronkalk Kohlensäure absorbieren.

Tamann wendet den gleichen Apparat an, nur fängt er das Fluorsilicium in Wasser auf, welches sich über Quecksilber befindet, wodurch die Verstopfung der Zuleitungsröhre mit Kieselsäurehydrat vermieden wird. Die dabei gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure wird als Kieselfluorbaryum gefällt und gewogen. Es schien die Möglichkeit vorhanden, daſs man mit der kombinierten Methode von Fresenius und Tamann auch bei Gegenwart von Kohlensäure Fluor würde bestimmen können.

Da es besondere Wichtigkeit haben würde, die Methode für Substanzen anwenden zu können, die eine ähnliche Zusammensetzung wie die Knochenasche haben, so haben wir uns eine Versuchsmischung hergestellt, welche in Bezug auf die Zusammensetzung ihrer Hauptbestandtheile nicht zu sehr verschieden war von der Zahn- und Knochenasche. Die Substanz enthielt:

90 % phosphorsauren Kalk;
5 % kohlensauren Kalk;
1 % Kryolith.

Da die Phosphorsäure des Handels leicht durch Fluorwasserstoff verunreinigt sein kann, so stellte man dieselbe durch Oxydation von Phosphor mit reiner Salpetersäure her. Das Gemisch der Säuren wurde mit der genau äquivalenten Menge Kalk versetzt, eingedampft und geglüht.

Unter Einhaltung aller Vorsichtsmaſsregeln, die von Fresenius und Tamann angegeben worden sind, wurden die Analysen ausgeführt.

6.0181 g der Mischung, welche 0.0316 g Fluor enthielt, ergaben 0.013 g Fluor.

6.111 g, mit einem Fluorgehalt von 0.0321 g, ergaben 0.011 g Fluor.

Die Methode giebt demnach zu niedrige Zahlen, was sich aus der Löslichkeit des Kieselfluorbaryums zur Genüge erklärt.

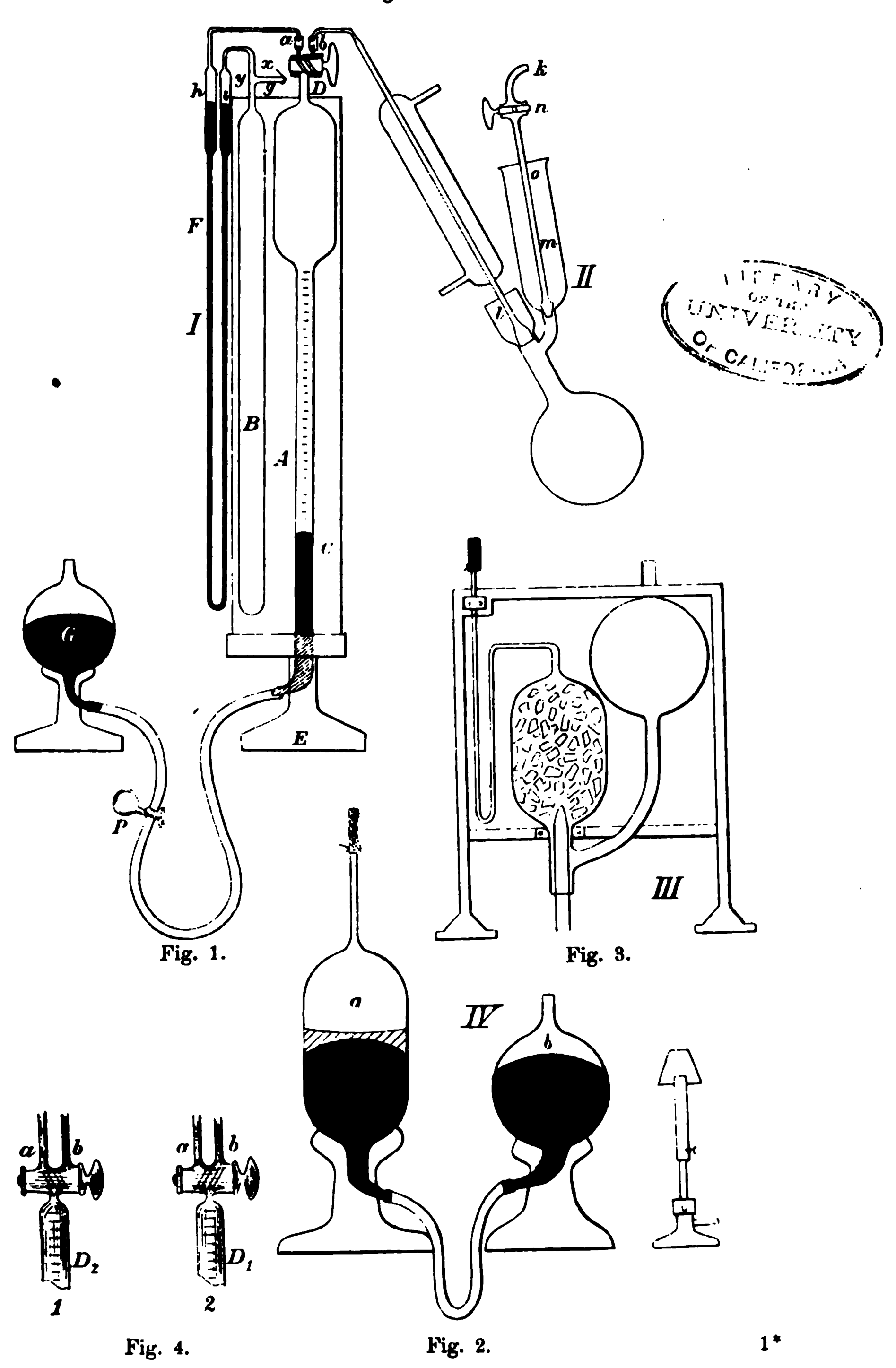


Fig. 1.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 2.

Nachdem wir eine grofse Zahl von Versuchen vergeblich gemacht hatten, ohne zum Ziel zu kommen, ist es uns schliefslich gelungen, auf rein volumetrischem Wege eine Trennung des Fluors von der Kohlensäure zu erreichen.

Das Prinzip der Methode besteht darin, dafs man das Fluor als Fluorsilicium nebst der Kohlensäure in einem passenden Apparat entwickelt und in einer Bürette auffängt, hierauf mittels Wassers, das Fluorsilicium absorbiert und zersetzt, wobei eine geringe Quantität von Kohlensäure mit von dem Wasser aufgenommen wird, dann die Kohlensäure mittels einer mit Kalilauge gefüllten Gaspipette aus dem Gasrest vollständig entfernt und hierauf den dann verbliebenen Gasrest nochmals über das Wasser führt, in welchem das Fluorsilicium aufgefangen wurde, wobei das Wasser die mechanisch absorbierte Kohlensäure wieder an den Gasrest abgiebt. Durch nochmaliges Einführen in die mit Kalilauge gefüllte Gaspipette bestimmt man dann die geringe Menge Kohlensäure, welche mit dem Fluorsilicium zusammen absorbiert worden war und zieht deren Betrag von der bei der ersten Messung gefundenen Menge des Fluorsiliciums ab.

Auf diese Weise wird es möglich, ganz scharfe Bestimmungen des Fluors neben Kohlensäure auszuführen.

Zur Entwickelung des Fluorsiliciums verwendet man zweckmäfsig den von Walther Hempel[1] angegebenen Apparat zur Kohlenstoffbestimmung im Roheisen.

Der Apparat besteht aus der Gasbürette I, dem Auflösungskolben II und den Gaspipetten III und IV.

Die Gasbürette ist so eingerichtet, dafs bei der Handhabung des Apparates sich alle Volumen selbstthätig auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reduzieren. Die Messungen werden über Quecksilber ausgeführt.

Die Bürette besteht aus dem Mefsrohr *A*, dem Korrektionsrohr *B* und dem Manometerrohr *F*. Bürette und Korrektionsrohr stecken in dem weiten, mit Wasser gefüllten Glasmantelrohr *C* und werden von dem starken, eisernen Fufs *E* getragen.

Die Bürette *A* fafst ca. 150 ccm, der obere Teil derselben ist wesentlich erweitert; der untere ist in Kubikcentimeter und Zehntelkubikcentimeter getheilt. Bei *D* ist dieselbe durch einen Greiner-

[1] Walther Hempel: „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleifses 1893“, S. 460.

FRIEDRICH'schen doppelt gebohrten Glashahn geschlossen. Dieser Glashahn gestattet (Fig. 2) je nach Bedürfnis das Innere des Meſsrohrs mit den Ansatzkapillen *a* oder *b* in Verbindung zu bringen.

Das Korrektionsrohr *B* bildet mit dem Manometerrohr *F* ein Stück; es ist ein einfaches, unten zugeschmolzenes Glasrohr und hat bei *g* eine Ansatzkapillare.

Das Manometerrohr ist eine U-förmige Glasröhre, welche bei *h* und *i* sich etwas erweitert. Mittels der Kapillare *a* ist es durch ein Gummistück mit dem Meſsrohr verbunden. Um den Apparat für den Gebrauch herzurichten, saugt man durch die Kapillare etwas höchst konzentrierter Schwefelsäure in das Korrektionsrohr *B*. Man füllt ferner die Niveaukugel *G* mit Quecksilber und treibt durch Heben derselben, nachdem man den Glashahn in Stellung *1* (Fig. 2) gebracht hat, so viel Quecksilber in das Manometerrohr, daſs dasselbe den Raum zwischen den beiden Marken bei *h* und *i* anfüllt. Hierauf saugt man, nachdem man den Glashahn in Stellung *2* gebracht hat, 0.2—0.3 Kubikcentimeter konzentrierte Schwefelsäure in die Bürette. Zur Normierung des Apparates muſs zunächst der Inhalt des Manometerrohres von *h* bis *a* ermittelt werden. Es geschieht das, indem man das in dem Manometer befindliche Quecksilber bis nach *a* saugt, dann den Hahn *D* schlieſst und hierauf, nachdem der Hahn *D* in Stellung *2* (Fig. 2) gebracht ist, ein beliebig groſser Luftvolumen in die Bürette bringt. Man liest dann bei offenem Hahn (also unter dem gerade herrschenden Druck der Atmosphäre) die Gröſse des Volumens an der Skala der Bürette ab. Hierauf dreht man den Hahn *D* so, daſs die Bürette mit dem Manometerrohr kommuniziert und treibt so viel von der eingeschlossenen Luft in das Manometerrohr über, bis das Quecksilber an den Marken *h* und *i* auf beiden Seiten gleich hoch steht. Die Differenz einer zweiten Ablesung (vorausgesetzt, daſs die seitlich angeschmolzene Kapillare *g* offen ist) mit der ersten Ablesung, ergiebt dann die Gröſse des Raumes von *h* bis *a* im Manometerrohr. Um den Apparat so einzurichten, daſs die Beobachtungen an der Skala des Meſsrohres *A* Volumen von 0° und 760 mm Druck entsprechen, befestigt man bei *g* einen dünnen Gummischlauch mit Quetschhahn mittels einer Drahtligatur. Das Gas wird im Manometerrohr bis *a* zurückgesaugt und der ganze Apparat bei offenem Hahn, in einem nach Norden gelegenen Raume, in welchem keine schnellen Temperaturwechsel stattfinden, in der Nähe eines Termometers und Barometers für zwei Stunden hingestellt.

Sobald man die Überzeugung erlangt hat, daſs ein ganz vollständiger Temperaturausgleich aller Teile des Apparates stattgefunden hat, liest man zunächst ganz genau die Gröſsen des Gasvolumens, der Temperatur und des Barometerstandes an den vorhandenen Instrumenten ab und schlieſst den Hahn *D*.

Hierauf berechnet man, wie groſs das vorhandene Gasvolumen bei 0° und 760 mm Barometerstand sein würde. Z. B.:

das Gasvolumen betrug . . . 110 ccm
der Barometerbestand betrug . . 753.3 mm
die Temperatur „ . . 8.0° C.

Die Gröſse des Raumes von *h* bis *i* im Manometerrohre sei vorher zu 1.8 ccm ermittelt.

Ist *b* der beobachtete Barometerstand, *t* die Temperatur und *v* das beobachtete Volumen, so berechnet sich das gesuchte Volumen V_0 nach der Formel:

$$V_0 = \frac{V \cdot b}{760\,(1 + 0.00367\,t)}.$$

Im obigen Beispiel ist es 105.6 ccm.

Da nun bei der Messung mit dem Korrektionsrohr das Gas den Raum von *h* bis *i* ausfüllt, so muſs man noch die Gröſse desselben, das ist 1.8 ccm, davon abziehen: $105.6 - 1.8 = 103.8$ ccm.

Um nun das Korrektionsrohr zu normieren, stellt man den Hahn *D* so, daſs das Meſsrohr mit dem Manometerrohr kommuniziert und drückt dann das abgemessene Gasvolumen auf die für 0° und 760 mm berechnete Gröſse zusammen. Selbstverständlich kommt dadurch das Quecksilber im Manometerrohr aus der Gleichgewichtslage. Man bläst nun durch den bei *g* angesteckten Gummischlauch so viel Luft in das Korrektionsrohr ein, bis das Quecksilber im Manometerrohr im Gleichgewicht steht und klemmt dann den bei *g* aufgesetzen Gummischlauch mit einem starken Quetschhahn direkt vor der Kapillaren *g* zu. Da ein Gummischlauch für längere Zeit keine Garantie vollständiger Dichtheit bieten würde, so handelt es sich jetzt noch darum, die Kapillare *g* zuzuschmelzen. Dies ist wegen des höheren Druckes, welcher im Innern herrscht, nicht ohne weiteres möglich; es gelingt jedoch leicht, wenn man die Gummiverbindung des Manometerrohres mit der Bürette bei *a* löst, hierauf das Korrektionsrohr *B* in eine Kältemischung von Kochsalz und Eis stellt und es so lange darin läſst, bis das Quecksilber im Manometerrohr anzeigt, daſs im Innern des Korrektionsrohrs ein geringerer Druck ist als in der äuſseren Atmosphäre. Man kann dann das

Rohr *g* bei *x* (in der Zeichnung ist das Rohr *g* im abgeschmolzenen Zustande dargestellt) mit einem Bunsenbrenner erwärmen und durch Abziehen des erweichten Glases verschliefsen. Sollte die Erhitzungsstelle sehr nahe an der Stelle *g* liegen, wo das Kapillarrohr eingeschmolzen ist, so dafs man befürchten mufs, das Rohr könnte an der Einschmelzstelle zerspringen, so überstreicht man diese Stelle *g* vor dem Erhitzen mit etwas mit Wasser angerührtem Gyps, der nach dem Erstarren einen trefflichen Schutz gegen zufällige Überhitzungen bietet. Der Gyps kann nachträglich mit etwas Wasser leicht entfernt werden.

Wird das so hergerichtete Korrektionsrohr dann wieder mit dem Mefsrohr verbunden, so geben die Ablesungen direkt auf 0° und 760 mm Druck reduzierte Gasvolumina, wenn man bei denselben den Hahn in Stellung *1* bringt und dann durch Heben oder Senken der Niveaukugel das zu messende Gasvolum so einstellt, dafs das Quecksilber im Manometerrohr im Gleichgewicht ist.

Hat man keine derartige Gasbürette zur Hand, so kann man die Messung auch in jeder beliebigen Gasbürette ausführen, vorausgesetzt dafs man dieselbe mit Quecksilber füllt und etwas Schwefelsäure hineinbringt; nur mufs man dann bei der Berechnung die Schwankungen des Barometerstandes und der Temperatur mit in Rechnung bringen.

Die Einrichtung des Auflösungskolbens II ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der Kolben hat einen seitlich angeschmolzenen Rohransatz, in welchen eine durch einen Hahn verschliefsbare Ventilröhre pafst. Ein Liebig'scher Kühler kann mittels eines Glockenschliffes gasdicht mit dem Kolben verbunden werden. Der Inhalt des Kolbens ist etwa 200 ccm.

Die Gaspipette III ist eine gewöhnliche Pipette für feste und flüssige Absorptionsmittel, welche mit einer Ätzkalilösung gefüllt wird, die man erhält durch Auflösen von 100 g Ätzkali in 200 g Wasser.

Die Gaspipette IV besteht aus dem Absorptionsgefäfs *a* und dem Niveaugefäfs *b*, sie wird mit Quecksilber gefüllt und gestattet kleine Quantitäten von Reagens zu verwenden. Zur Absorption des Fluorsiliciums beschickt man sie mit 5 ccm Wasser.

Zur Entwickelung des Fluorsiliciums wird die Substanz mit der 15fachen Menge von der zu erwartenden Menge Fluor fein gepulverten Quarzes gemeugt. Zur Entfernung jeder Spur von orga-

Sobald man die Überzeugung erlangt hat, daſs ein ganz vollständiger Temperaturausgleich aller Teile des Apparates stattgefunden hat, liest man zunächst ganz genau die Gröſsen des Gasvolumens, der Temperatur und des Barometerstandes an den vorhandenen Instrumenten ab und schlieſst den Hahn *D*.

Hierauf berechnet man, wie groſs das vorhandene Gasvolumen bei 0° und 760 mm Barometerstand sein würde. Z. B.:

das Gasvolumen betrug . . . 110 ccm
der Barometerbestand betrug . . 753.3 mm
die Temperatur „ . . 8.0° C.

Die Gröſse des Raumes von *h* bis *i* im Manometerrohre sei vorher zu 1.8 ccm ermittelt.

Ist *b* der beobachtete Barometerstand, *t* die Temperatur und *v* das beobachtete Volumen, so berechnet sich das gesuchte Volumen V_0 nach der Formel:

$$V_0 = \frac{V \cdot b}{760\ (1 + 0.00367\ t)}.$$

Im obigen Beispiel ist es 105.6 ccm.

Da nun bei der Messung mit dem Korrektionsrohr das Gas den Raum von *h* bis *i* ausfüllt, so muſs man noch die Gröſse desselben, das ist 1.8 ccm, davon abziehen: 105.6 — 1.8 = 103.8 ccm.

Um nun das Korrektionsrohr zu normieren, stellt man den Hahn *D* so, daſs das Meſsrohr mit dem Manometerrohr kommuniziert und drückt dann das abgemessene Gasvolumen auf die für 0° und 760 mm berechnete Gröſse zusammen. Selbstverständlich kommt dadurch das Quecksilber im Manometerrohr aus der Gleichgewichtslage. Man bläst nun durch den bei *g* angesteckten Gummischlauch so viel Luft in das Korrektionsrohr ein, bis das Quecksilber im Manometerrohr im Gleichgewicht steht und klemmt dann den bei *g* aufgesetzen Gummischlauch mit einem starken Quetschhahn direkt vor der Kapillaren *g* zu. Da ein Gummischlauch für längere Zeit keine Garantie vollständiger Dichtheit bieten würde, so handelt es sich jetzt noch darum, die Kapillare *g* zuzuschmelzen. Dies ist wegen des höheren Druckes, welcher im Innern herrscht, nicht ohne weiteres möglich; es gelingt jedoch leicht, wenn man die Gummiverbindung des Manometerrohres mit der Bürette bei *a* löst, hierauf das Korrektionsrohr *B* in eine Kältemischung von Kochsalz und Eis stellt und es so lange darin läſst, bis das Quecksilber im Manometerrohr anzeigt, daſs im Innern des Korrektionsrohrs ein geringerer Druck ist als in der äuſseren Atmosphäre. Man kann dann das

Rohr *g* bei *x* (in der Zeichnung ist das Rohr *g* im abgeschmolzenen Zustande dargestellt) mit einem Bunsenbrenner erwärmen und durch Abziehen des erweichten Glases verschliefsen. Sollte die Erhitzungsstelle sehr nahe an der Stelle *g* liegen, wo das Kapillarrohr eingeschmolzen ist, so dafs man befürchten mufs, das Rohr könnte an der Einschmelzstelle zerspringen, so überstreicht man diese Stelle *g* vor dem Erhitzen mit etwas mit Wasser angerührtem Gyps, der nach dem Erstarren einen trefflichen Schutz gegen zufällige Überhitzungen bietet. Der Gyps kann nachträglich mit etwas Wasser leicht entfernt werden.

Wird das so hergerichtete Korrektionsrohr dann wieder mit dem Mefsrohr verbunden, so geben die Ablesungen direkt auf 0° und 760 mm Druck reduzierte Gasvolumina, wenn man bei denselben den Hahn in Stellung *1* bringt und dann durch Heben oder Senken der Niveaukugel das zu messende Gasvolum so einstellt, dafs das Quecksilber im Manometerrohr im Gleichgewicht ist.

Hat man keine derartige Gasbürette zur Hand, so kann man die Messung auch in jeder beliebigen Gasbürette ausführen, vorausgesetzt dafs man dieselbe mit Quecksilber füllt und etwas Schwefelsäure hineinbringt; nur mufs man dann bei der Berechnung die Schwankungen des Barometerstandes und der Temperatur mit in Rechnung bringen.

Die Einrichtung des Auflösungskolbens II ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der Kolben hat einen seitlich angeschmolzenen Rohransatz, in welchen eine durch einen Hahn verschliefsbare Ventilröhre pafst. Ein Liebig'scher Kühler kann mittels eines Glockenschliffes gasdicht mit dem Kolben verbunden werden. Der Inhalt des Kolbens ist etwa 200 ccm.

Die Gaspipette III ist eine gewöhnliche Pipette für feste und flüssige Absorptionsmittel, welche mit einer Ätzkalilösung gefüllt wird, die man erhält durch Auflösen von 100 g Ätzkali in 200 g Wasser.

Die Gaspipette IV besteht aus dem Absorptionsgefäfs *a* und dem Niveaugefäfs *b*, sie wird mit Quecksilber gefüllt und gestattet kleine Quantitäten von Reagens zu verwenden. Zur Absorption des Fluorsiliciums beschickt man sie mit 5 ccm Wasser.

Zur Entwickelung des Fluorsiliciums wird die Substanz mit der 15fachen Menge von der zu erwartenden Menge Fluor fein gepulverten Quarzes gemengt. Zur Entfernung jeder Spur von orga-

drahtnetz befand, zu heller Rotglut erhitzt war, wurde die Zahnsubstanz in einem langsamen Strom von Sauerstoff nach und nach erhitzt. Alle organische Substanz verbrannte so vollständig, der vorgelegte Marmor zeigte jedoch nach Beendigung der Versuche keine Spur von Fluor.

Die Veraschung von Zähnen gelingt im Elementarrohr mit Sauerstoff leicht, wenn man nur dafür sorgt, dafs dieselben vorher gut zerkleinert werden und das Pulver in ganz dünner Schicht im Rohre liegt.

Da es höchst wichtig ist, dafs Körper, die organische Substanzen enthalten, wenn der Fluorgehalt bestimmt werden soll, ganz vollständig verascht sind, da die geringste Spur von zurückgebliebener Kohle beim Kochen mit Schwefelsäure zur Bildung von schwefliger Säure Veranlassung geben würde, die dann mit dem gebildeten Fluorsilicium vom Wasser aufgenommen wird, so halten wir die Veraschung in der Elementarröhre im Sauerstoffstrom für sehr zweckmäfsig. Zu den nachfolgenden Analysen sind die Zähne in der beschriebenen Weise verascht worden.

Pferdezähne.

Analyse I.

2.332 g Zahnasche ergaben nach dem Schütteln mit Wasser 2.05 ccm Volumenverminderung, in der Ätzkalipipette 16.12 ccm Kohlensäure, durch Schütteln des Gasrestes mit dem Wasser, welches zur Absorption des $SiFl_4$ gedient hatte, erhielt man eine Volumenvermehrung von 0.95 ccm, wovon 0.65 ccm mit Ätzkali absorbiert waren, hieraus ergiebt sich $2.05 - 0.65 = 1.4$ ccm $SiFl_4$, entsprechend 0.2 % Fl.

Analyse II.

2.274 g Zahnasche ergaben mit Wasser 3.2 ccm Volumenverminderung, nach Abzug der vom Wasser absorbierten Kohlensäure 2.6 ccm $SiFl_4$, entsprechend 0.39 % Fluor. Die ursprünglich im Gasgemisch enthaltene Kohlensäure betrug 15 ccm.

Analyse III.

2.419 g Zahnasche, vom Wasser absorbiert, ergaben nach Abzug der CO_2 2.2 ccm $SiFl_4$, entsprechend 0.31 % Fluor. Die ursprünglich im Gasgemisch enthaltenen Kohlensäure betrug 15.9 ccm.

Menschenzähne.

Es wurden untersucht 2 Stück kranke und 4 Stück gesunde Zähne, zu jeder Analyse wurden 2 Zähne verwendet, welche gesondert verascht wurden. Die Resultate waren die nachfolgenden:

Menschenzähne	Angewendete Menge der Zahnasche in g	Gefundenes $SiFl_4 + CO_2$	CO_2	CO_2, welche vom Wasser aufgenommen war	$SiFl_4$ in ccm	Fl in g	% an Fl in der Zahnasche
Krank	1.793	1.0	4.65	—	1.0	0.0034	0.19
Gesund	1.434	1.5	5.8	0.4	1.4	0.0047	0.33
Gesund	0.831	1.6	3.5	—	1.6	0.0054	0.52

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1898.

Über den Mangancäsiumalaun.

Von

A. Piccini.[1]

In meiner Mitteilung über die Titanalaune habe ich auch auf die elektrolytische Darstellungsweise des Mangancäsiumalauns gelegentlich hingedeutet.[2] Es schien mir nicht korrekt, in Einzelheiten einzugehen, da Herr Prof. Christensen sich dieses Arbeitsgebiet reserviert hatte[3] und ich mit ihm darüber schon in Korrespondenz getreten war. Indessen nach einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung scheint es, dafs die Herren Howe und O'Neal[4] von meinen Versuchen nicht vollkommen überzeugt sind, sowohl weil, nach Mitscherlich, niemand mehr die Manganalaune darstellen konnte und weil auch ihnen, selbst durch Anwendung eines mit dem meinen ähnlichen Prozesses, die Darstellung der fraglichen Alaune nicht gelungen ist.

Herr Prof. Christensen (welcher sich das weitere Studium der Manganalaune reserviert hat) war so freundlich, wofür ich ihm sehr verbunden bin, mir die Erlaubnis zu geben, über die Darstellung des Mangancäsiumalauns das Nöthigste mitzuteilen, damit seine Darstellung allen leicht werde.

Man löst 1 g völlig reines Manganosulfat ($MnSO_4.7H_2O$) und 1 g ganz reines Cäsiumsulfat in 15 ccm Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 3 Vol. Wasser) und giefst die Lösung in einen Platintiegel, in welchen man einen an einem Ende mit gutem Pergamentpapier verschlossenen und mit der obigen Schwefelsäure gefüllten Platintubus taucht. Den Platintiegel verbindet man mit dem positiven Pol eines Elements, während ein in die Schwefelsäure des Tubus getauchtes Platinblech mit dem negativen Pol verbunden wird. Der von mir angewandte Strom betrug etwa 50 Milli-Amp. Man kann auch einen

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Miolati.

[2] *Z. anorg. Chem.* 18, 355.

[3] „Saertryk af Overs. over D. K. D. Vidensk. Selks. Forh." (1896) S. 104.

[4] *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1898) 20, 764.

etwas stärkeren Strom anwenden; was aufserdem eine grofse Wichtigkeit besitzt, um die Fällung der Manganoxyde zu verhindern, ist das häufige Umrühren der Lösung, die niedere Temperatur, die Schwefelsäuremenge und die Vorsicht, die Elektrolyse nur so lange fortzusetzen, bis das Manganoxydul sich gerade in Sesquioxyd vollständig umgewandelt hat. Es ist nicht ratsam, bei einer über 15° liegenden Temperatur zu arbeiten; besser ist es, die Elektrolyse bei niederer Temperatur, sogar selbst bei 0°, wenn man keine mefsbaren Krystalle bekommen will, auszuführen.

Man erhält somit, in dem Mafse, in welchem die Oxydation sich vollzieht, ein krystallinisches Pulver, dessen rote Farbe an die des Silberchromats erinnert, welches nach dem Trocknen zwischen Fliefspapier sofort analysiert werden kann, da es vollkommen rein ist. Wenn man mefsbare Krystalle erhalten will, führt man die Elektrolyse bei 10—15° aus und nach 2 Stunden läfst man, während langer Zeit, die Flüssigkeit an einem kühlen Orte (5—10°) stehen. Es ist jedoch besser, zuerst die Lösung des Mangansulfats (1 g in 10 ccm Schwefelsäure 1 : 3) der Elektrolyse zu unterwerfen, dann nach der erfolgten vollständigen Oxydation die Cäsiumsulfatlösung (1 g in 5 ccm Schwefelsäure 1 : 3) hinzuzufügen und an einem kühlen Orte krystallisieren zu lassen. Man vermeidet hierdurch, dafs ein Teil des Cäsiums durch das Diaphragma, endosmotisch oder kathodisch übergeführt, hindurch diffundiert.

Herr Dr. Bartalini, Professor an der Universität Ferrara, hat die Freundlichkeit gehabt, die Krystalle des Mangancäsiumalauns zu untersuchen und beschreibt sie folgendermafsen:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch. Beobachtete Formen: {111}, {100}, π{210}. Die zwei ersten vorherrschend, letztere untergeordnet. Granatrote, durchsichtige Krystalle. Gröfse: $^1/_2$-1 mm. Alle Flächen sind ziemlich gut spiegelnd und liefern hinreichend gute Messungen.

Winkel	Grenze	*n*	Mittel	Berechnung
(100):(111)	54° 34′— 54° 50′	4	54° 43′	54° 44′
(111):(1$\bar{1}$1)	70° 21′— 70° 36′	3	70° 31′	70° 32′
(100):(210)	26° 24′— 26° 4′	6	26° 29′	26° 34′
(210):(010)	63° 15′— 63° 37′	6	63° 24′	63° 26′
(210):(111)	39° 13′— 39° 14′	2	39° 13$^1/_2$′	39° 14′

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. Durch ein kleines und unvollkommenes optisches Prisma (111) ($\bar{1}\bar{1}1$) ging nur rotes Licht durch, für welches ein zwischen 1.4866—1.4793 schwankender Brechungsexponent bestimmt wurde.“

Das Krystallpulver ist korallenrot. Das Wasser und die verdünnten Säuren zersetzen sofort dieses Alaun, indem Mangandioxyd abgeschieden wird. Die Schwefelsäure 1 : 3 löst es mit weinroter Farbe auf; die konz. Salpetersäure löst es mit gelbbrauner Farbe, und aus der Lösung scheidet sich nachher ein brauner Niederschlag aus; konz. Salzsäure giebt Chlor und eine braungelbe (Manganbioxyd) Flüssigkeit, die beim Erwärmen farblos wird.

Der Alaun schmilzt in seinem Krystallwasser bei etwa 40°; über dieser Temperatur entweicht ein Teil des Wassers; aber man kann dieses durch Erhitzen nicht vollständig austreiben, ohne das Salz zu zersetzen.

Durch die qualitative Analyse der verschiedenen Präparate hat sich die Abwesenheit von Thonerde und von anderen Verunreinigungen erwiesen. Die quantitative Analyse wurde vollständig ausgeführt. Das Oxydationsvermögen der Substanz wurde festgestellt, indem ein bestimmtes Gewicht der Substanz mit der Lösung einer bekannten Quantität Ferrosulfat gemischt und das unveränderte Ferrosulfat bestimmt wurde. Behufs Bestimmung der Schwefelsäure wurde die Substanz in starker Salzsäure aufgelöst, die Lösung auf dem Wasserbad fast zur Trockne verdampft, dann mit Wasser aufgenommen und mit Chlorbaryum gefällt. Das Wasser wurde durch Erhitzen mit trockenem Natriumkarbonat ausgetrieben und in einem Bimsteinschwefelsäurerohr aufgefangen. Zur Bestimmung des Cäsiums und des Mangans wurde der Alaun im Platintiegel gewogen, mit einer Lösung von schwefliger Säure behandelt, und nach Verdampfen im Luftbad, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht vorsichtig geglüht. Beide Sulfate wurden nachher in Wasser aufgelöst und das Mangan mit Schwefelammonium als Mangansulfid abgeschieden, darauf in Sulfat umgewandelt und gewogen. Die Flüssigkeit, von welcher das Mangansulfid abfiltriert worden war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abgedampft, dann zur Trockne verdampft und so das Cäsium als Sulfat gewogen.

I. 0.7459 g Ferrosulfat reduzierten, nachdem sie mit 0.3090 g Substanz reagiert hatten, 13.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganatlösung.

II. 0.7290 g Substanz gaben einen Rückstand von 0.4048 g, welcher aus 0.2212 g Cäsiumsulfat und 0.1821 g Mangansulfat bestand.

III. 0.4421 g Substanz gaben 0.3505 g Baryumsulfat.
IV. 0.5726 g „ „ 0.2091 g Wasser.

Daraus erhält man:

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
$2MnO$	= 142	11.93	—	11 74	—	—
O	= 16	1.33	1.34	—	—	—
$4SO_3$	= 320	26.87	—	—	27.22	—
Cs_2O	= 281	23.60	—	23.60	—	—
$24H_2O$	= 432	36.27	—	—	—	36.51
	1191	100.00				
$MnSO_4 + Cs_2SO_4$	=	55.67	—	55.52	—	—

Die vollständige quantitative Analyse und die goniometrische Untersuchung bestätigen meine ersten Versuche: die Darstellung des Alauns, ohne Anwendung eines Thonerdediaphragmas,[1] beweist aufserdem, dafs die Anwesenheit jener Base nicht notwendig ist, nicht einmal, um eine prädisponierende Wirkung auszuüben.

Herr Prof. Christensen wird gewifs im Laufe seiner Untersuchungen dieser Alaune bessere Darstellungsmethoden auffinden als ich, der ich den Gegenstand nur berührt habe. Er wird auch, was mir nicht schwer scheint, die Fähigkeit des Mangansesquioxyds Alaune zu geben, mit den anderen Eigenschaften, durch welche das Mangansesquioxyd von den anderen Sesquioxyden unterschieden wird, in Einklang zu bringen wissen.

[1] *Z. anorg. Chem.* 18, 359.

Florenz, Pharmazeut.-chem. Laborat. des Istituto Superiore.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1898.

Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats.

von

W. Herz.

Zu den wichtigsten quantitativen Reaktionen des Eisens gehört die Ausfällung des basischen Eisenacetats durch Aufkochen einer normalen Ferriacetatlösung. Dabei scheint es nur wenig bekannt zu sein, dafs diese Ausfällung in einer völlig reinen, neutralen Ferriacetatlösung nicht vor sich geht, sondern dafs stets die Anwesenheit von Salzen dazu nötig ist, obgleich diese Thatsache bereits von Reinitzer[1] ausführlich beschrieben worden ist. Eine reine Lösung von $Fe(C_2H_3O_2)_3$ kann man eindampfen, ohne dafs eine Abscheidung stattfindet.

Die Darstellung einer reinen neutralen Eisenacetatlösung geschieht in ähnlicher Weise, wie dies Reinitzer[2] angegeben hat. Es wird $Fe(OH)_3$ durch Ammoniak aus einer Eisenchloridlösung gefällt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr ergiebt. Dann wird das Eisenhydroxyd in der Kälte mit Essigsäure übergossen und stehen gelassen, wobei nach einigen Stunden eine tiefrote Lösung entsteht. Dieselbe wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und hinterläfst das Ferriacetat als glasige, rote, amorphe Masse, deren Zusammensetzung $Fe(C_2H_3O_2)_3$ aus der Analyse folgt:

0.7298 g des lufttrocken gemachten Körpers ergeben beim Glühen 0.2511 g Fe_2O_3, während berechnet 0.7298 g $Fe(C_2H_3O_2)_3$ 0.2505 g Fe_2O_3 ergeben müssen.

Setzt man die neutrale Ferriacetatlösung längere Zeit (10 Stunden und mehr) der Einwirkung der Wasserbadtemperatur aus, so tritt freilich eine Umsetzung ein. Ich konnte hierbei nicht nur die

[1] *Monatsh. Chem.* 3, 256.

[2] l. c.

Entstehung von basisch essigsaurem Eisen, sondern auch die Bildung von $Fe(OH)_3$ beobachten, das dann in glänzenden, kleinen, bräunlichen Krystallschüppchen zurückbleibt.

Läfst man eine Lösung von $Fe(C_2H_3O_2)_3$ bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält sie sich selbst im Vakuumexsiccator tage- und wochenlang; ist die Lösung aber nicht ganz rein, so scheidet sich nach kurzer Zeit, manchmal schon nach 3—4 Stunden, ein gelblicher Niederschlag aus, der durch jedes Filter hindurch geht und ein kolloïdales Eisensalz darstellt.

Während also weder langes Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, noch kurz anhaltendes Erhitzen die Zersetzung des reinen Ferriacetats in das basische Salz bewirken, erfolgt die Umwandlung schon durch längeres Erwärmen auf mittlere Temperaturen. So konnte ich bei 44° C. die Zerlegung des Ferriacetats genau untersuchen, zumal bei dieser Temperatur die Reaktion so langsam verläuft, dafs man sie quantitativ verfolgen kann. Das entstandene Zersetzungsprodukt hat die Zusammensetzung $FeC_2H_3O_2(OH)_2$, wie aus der Analyse hervorgeht:

0.2089 g des lufttrockenen Zersetzungsproduktes ergeben beim Glühen 0.1126 g Fe_2O_3, während berechnet diese Menge Fe_2O_3 0.2097 g $Fe(OH)_2C_2H_3O_2$ entspricht.

Die Zersetzung erfolgt also nach folgender Gleichung:

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2C_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2.$$

Obgleich sich an der Reaktion 3 Moleküle beteiligen, verläuft die Reaktion im monomolekularen Sinne, weil das Wasser in so grofsem Überschufs vorhanden ist, dafs die Verminderung desselben vernachlässigt werden kann. Monomolekulare Reaktionen sind aber in ihrem Verlaufe durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{dx}{d\delta} = k(A-x),$$

wo A die vorhandene Stoffmenge, x die in der Zeit δ umgesetzte Menge und k eine für die Umsetzung charakteristische Konstante darstellen. Die obige Gleichung kann auch in folgende Form gebracht werden:

$$\frac{1}{\delta} \log \text{nat} \frac{A}{A-x} = k,$$

oder da die natürlichen Logarithmen den dekadischen proportional



sind, so mufs auch

$$\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x} = k$$

sein.

Diese Konstante habe ich in einer Zahl von Beobachtungen bei 44° C. zu bestimmen gesucht.

Zuerst beobachtete ich, dafs bei 44° nach 4 Minuten noch keine Umsetzung zu bemerken war, und ich benutzte diese Erscheinung, um meine Methode zur quantitativen Bestimmung des in einer bestimmten Zeit umgesetzten Ferriacetats zu begründen:

In einem Trockenschrank, der genau auf 44° C. eingestellt war, liefs ich die neutrale Lösung von $Fe(C_2H_3O_2)_3$ eine bestimmte Zeit lang stehen und filtrierte dieselbe dann durch ein Filter, das von einem Wassermantel von 44° umgeben war. Da, wie eben gesagt, die Zersetzung während weniger Minuten nicht nachweisbar ist, so konnte man die zur Filtration nötige Zeit (höchstens 1 bis 2 Minuten) aufser achtlassen. Es wurde dann mit Wasser von 44° gewaschen, bis im Waschwasser kein Eisen mehr nachweisbar war, und darauf das auf dem Filter liegende basische Eisenacetat quantitativ bestimmt.

Der Prozentgehalt der benutzten Lösungen wurde bestimmt, indem man in denselben quantitativ das Eisen bestimmte und auf $Fe(C_2H_3O_2)_3$ umrechnete.

Nach dieser Methode verfuhr ich in den folgenden Versuchen. In den Tabellen steht in der ersten Rubrik die Zeit, während der die Lösung auf 44° erhitzt wurde, in der zweiten Rubrik die während dieser Zeit umgesetzte Menge (berechnet auf $Fe(C_2H_3O_2)_3$) und in der dritten Rubrik die hieraus berechnete Konstante $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$.

I. Reihe.

Die Lösung enthielt 3.94 % $Fe(C_2H_3O_2)_3$, und es wurden zu jedem Versuche 5.0457 g Lösung verwendet. $A = 0.1987$ g.

δ	x	k
236 Minuten	0.0204 g	0.00199
321 „	0.0268 g	0.00196
391 „	0.0317 g	0.00193
596 „	0.0452 g	0.00188
833 „	0.0591 g	0.00184

II. Reihe.

Die Lösung enthielt 3.40 $^0/_0$ $Fe(C_2H_3O_2)_3$, und es wurden zu jedem Versuche 5.0177 g Lösung verwendet. $A = 0.1706$ g.

δ	x	k
304 Minuten	0.0221 g	0.00198
423 „	0.0298 g	0.00197
542 „	0.0372 g	0.00197

Es findet also innerhalb gewisser Zeitgrenzen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung statt. Wählt man aber die Zeitgrenzen noch weiter, so hört diese Übereinstimmung auf, und zwar ist der Grund für diese Störung ein doppelter.

Wie aus der vorhin geschriebenen chemischen Gleichung hervorgeht, ist der Prozefs der Zersetzung des Ferriacetats umkehrbar, indem nach einiger Zeit die Reaktion nach folgendem Sinne verläuft:

$$Fe(OH)_2C_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2 = Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O.$$

Es mufs also nach einiger Zeit die Menge umgesetzter Substanz geringer werden, als die Theorie voraussieht, was auch in der That der Fall ist. Während nämlich, wie in der Tabelle der I. Reihe angegeben, aus 5.0457 g 3.94 $^0/_0$iger Lösung nach 833 Minuten 0.0591 g $Fe(C_2H_3O_2)_3$ zersetzt sind, sind nach 956 Minuten aus derselben Menge Lösung 0.0602 g $Fe(C_2H_3O_2)_3$ als zersetzt nachweisbar. Der Wert $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ ist für diesen Fall 0.00164, also viel kleiner geworden.

Eine zweite Störung wird durch die katalytische Wirkung der bei der Reaktion entstehenden Essigsäure verursacht. Der Wert der zersetzten Menge wird durch die Katalyse zunächst erhöht werden und am Anfang der Reaktion deutlich hervortreten. So findet man z. B., dafs in den 5.0457 g 3.94 $^0/_0$iger Lösung nach 134 Minuten 0.0198 g Acetat zersetzt sind, ein Wert, der nach der Theorie viel zu hoch liegt und dem Ausdruck $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ gleich 0.00339 entsprechen würde. In 101 Minuten werden aus 5.0177 g 3.40 $^0/_0$iger Lösung 0.0140 g Acetat zersetzt, was den Wert $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ gleich 0.00366 ergiebt. Wenn die Menge der entstandenen freien Essigsäure im Laufe der Umsetzung weiter wächst, wird ihr katalytischer

Einfluſs durch die Umkehrung der Reaktion stetig gemindert, bis zuletzt die katalytische Wirkung durch die Umkehrung völlig verdeckt wird.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, daſs bei 44° C. die Umsetzung des Ferriacetats in basisch essigsaures Eisen den Verlauf einer monomolekularen Reaktion zeigt, daſs diese Reaktion bei dieser Temperatur umkehrbar ist, und daſs schlieſslich Essigsäure auf diese Umsetzung katalytisch einwirkt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1898.

Über einige anorganische Hydrazinsalze und über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure.

Von

A. Sabanejeff.

In meiner letzten Abhandlung über die Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze[1] ist angezeigt worden, dafs bei weitem nicht alle möglichen Isomere erhalten werden konnten. Dabei wurden einige noch nicht beschriebene Hydroxylamin- und Hydrazinsalze dargestellt und mehr oder weniger untersucht. Die vorliegende Abhandlung enthält einige Daten über die Dithionathe, Amidosulfonate, Subphosphate, Sulfite und hauptsächlich die Nitrate des Hydrazins. Am Ende ist eine einfache, zur Demonstration in der Vorlesung sehr bequeme Methode der Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure beschrieben.

Hydrazindithionate.

Das saure Salz $N_2H_4H_2S_2O_6$ kann aus Hydrazinsulfat und Barymdithionat erhalten werden; es verändert sich nicht in Wasser, scheidet sich bei Konzentration ohne Erwärmung in Form von langen, in Wasser leicht löslichen und bald sich zersetzenden Prismen aus. Unter einigen Vorsichtsmafsregeln wurden diese Krystalle gesammelt, schnell zwischen Löschpapier gelegt und analysiert:

0.4510 g Salz wurden in Wasser gelöst und nach lange andauerndem Kochen, zum Zweck der Vertreibung des Schwefligsäureanhydrids, mit einer Lösung von Chlorbaryum versetzt, wobei man 0.5549 g $BaSO_4$, d. h. 16.89 %, im ganzen aber $2 \times 16.89 = 33.78$ % Schwefel erhielt, während nach der Formel $N_2H_4H_2S_2O_6$ 34.02 % S berechnet wird.

Wenn man die Lösung dieses Salzes in einem Exsiccator mit Schwefelsäure stehen läfst, so scheiden sich, nach Mafsgabe der

[1] *Z. anorg. Chem.* 17, 480.

Über den Mangancäsiumalaun.

Von

A. Piccini.[1]

In meiner Mitteilung über die Titanalaune habe ich auch auf die elektrolytische Darstellungsweise des Mangancäsiumalauns gelegentlich hingedeutet.[2] Es schien mir nicht korrekt, in Einzelheiten einzugehen, da Herr Prof. Christensen sich dieses Arbeitsgebiet reserviert hatte[3] und ich mit ihm darüber schon in Korrespondenz getreten war. Indessen nach einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung scheint es, daſs die Herren Howe und O'Neal[4] von meinen Versuchen nicht vollkommen überzeugt sind, sowohl weil, nach Mitscherlich, niemand mehr die Manganalaune darstellen konnte und weil auch ihnen, selbst durch Anwendung eines mit dem meinen ähnlichen Prozesses, die Darstellung der fraglichen Alaune nicht gelungen ist.

Herr Prof. Christensen (welcher sich das weitere Studium der Manganalaune reserviert hat) war so freundlich, wofür ich ihm sehr verbunden bin, mir die Erlaubnis zu geben, über die Darstellung des Mangancäsiumalauns das Nöthigste mitzuteilen, damit seine Darstellung allen leicht werde.

Man löst 1 g völlig reines Manganosulfat ($MnSO_4.7H_2O$) und 1 g ganz reines Cäsiumsulfat in 15 ccm Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 3 Vol. Wasser) und gieſst die Lösung in einen Platintiegel, in welchen man einen an einem Ende mit gutem Pergamentpapier verschlossenen und mit der obigen Schwefelsäure gefüllten Platintubus taucht. Den Platintiegel verbindet man mit dem positiven Pol eines Elements, während ein in die Schwefelsäure des Tubus getauchtes Platinblech mit dem negativen Pol verbunden wird. Der von mir angewandte Strom betrug etwa 50 Milli-Amp. Man kann auch einen

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Miolati.

[2] *Z. anorg. Chem.* 18, 355.

[3] „Saertryk af Overs. over D. K. D. Vidensk. Selks. Forh." (1896) S. 104.

[4] *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1898) 20, 764.

etwas stärkeren Strom anwenden; was aufserdem eine grofse Wichtigkeit besitzt, um die Fällung der Manganoxyde zu verhindern, ist das häufige Umrühren der Lösung, die niedere Temperatur, die Schwefelsäuremenge und die Vorsicht, die Elektrolyse nur so lange fortzusetzen, bis das Manganoxydul sich gerade in Sesquioxyd vollständig umgewandelt hat. Es ist nicht ratsam, bei einer über 15° liegenden Temperatur zu arbeiten; besser ist es, die Elektrolyse bei niederer Temperatur, sogar selbst bei 0°, wenn man keine mefsbaren Krystalle bekommen will, auszuführen.

Man erhält somit, in dem Mafse, in welchem die Oxydation sich vollzieht, ein krystallinisches Pulver, dessen rote Farbe an die des Silberchromats erinnert, welches nach dem Trocknen zwischen Fliefspapier sofort analysiert werden kann, da es vollkommen rein ist. Wenn man mefsbare Krystalle erhalten will, führt man die Elektrolyse bei 10—15° aus und nach 2 Stunden läfst man, während langer Zeit, die Flüssigkeit an einem kühlen Orte (5—10°) stehen. Es ist jedoch besser, zuerst die Lösung des Mangansulfats (1 g in 10 ccm Schwefelsäure 1 : 3) der Elektrolyse zu unterwerfen, dann nach der erfolgten vollständigen Oxydation die Cäsiumsulfatlösung (1 g in 5 ccm Schwefelsäure 1 : 3) hinzuzufügen und an einem kühlen Orte krystallisieren zu lassen. Man vermeidet hierdurch, dafs ein Teil des Cäsiums durch das Diaphragma, endosmotisch oder kathodisch übergeführt, hindurch diffundiert.

Herr Dr. Bartalini, Professor an der Universität Ferrara, hat die Freundlichkeit gehabt, die Krystalle des Mangancäsiumalauns zu untersuchen und beschreibt sie folgendermafsen:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch. Beobachtete Formen: {111}, {100}, π{210}. Die zwei ersten vorherrschend, letztere untergeordnet. Granatrote, durchsichtige Krystalle. Gröfse: $^1/_2$-1 mm. Alle Flächen sind ziemlich gut spiegelnd und liefern hinreichend gute Messungen.

Winkel	Grenze	*n*	Mittel	Berechnung
(100):(111)	54° 34′— 54° 50′	4	54° 43′	54° 44′
(111):(1$\bar{1}$1)	70° 21′— 70° 36′	3	70° 31′	70° 32′
(100):(210)	26° 24′— 26° 4′	6	26° 29′	26° 34′
(210):(010)	63° 15′— 63° 37′	6	63° 24′	63° 26′
(210):(111)	39° 13′— 39° 14′	2	39° 13$^1/_2$′	39° 14′

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. Durch ein kleines und unvollkommenes optisches Prisma (111) ($\bar{1}\bar{1}1$) ging nur rotes Licht durch, für welches ein zwischen 1.4866—1.4793 schwankender Brechungsexponent bestimmt wurde.“

Das Krystallpulver ist korallenrot. Das Wasser und die verdünnten Säuren zersetzen sofort dieses Alaun, indem Mangandioxyd abgeschieden wird. Die Schwefelsäure 1 : 3 löst es mit weinroter Farbe auf; die konz. Salpetersäure löst es mit gelbbrauner Farbe, und aus der Lösung scheidet sich nachher ein brauner Niederschlag aus; konz. Salzsäure giebt Chlor und eine braungelbe (Manganbioxyd) Flüssigkeit, die beim Erwärmen farblos wird.

Der Alaun schmilzt in seinem Krystallwasser bei etwa 40°; über dieser Temperatur entweicht ein Teil des Wassers; aber man kann dieses durch Erhitzen nicht vollständig austreiben, ohne das Salz zu zersetzen.

Durch die qualitative Analyse der verschiedenen Präparate hat sich die Abwesenheit von Thonerde und von anderen Verunreinigungen erwiesen. Die quantitative Analyse wurde vollständig ausgeführt. Das Oxydationsvermögen der Substanz wurde festgestellt, indem ein bestimmtes Gewicht der Substanz mit der Lösung einer bekannten Quantität Ferrosulfat gemischt und das unveränderte Ferrosulfat bestimmt wurde. Behufs Bestimmung der Schwefelsäure wurde die Substanz in starker Salzsäure aufgelöst, die Lösung auf dem Wasserbad fast zur Trockne verdampft, dann mit Wasser aufgenommen und mit Chlorbaryum gefällt. Das Wasser wurde durch Erhitzen mit trockenem Natriumkarbonat ausgetrieben und in einem Bimsteinschwefelsäurerohr aufgefangen. Zur Bestimmung des Cäsiums und des Mangans wurde der Alaun im Platintiegel gewogen, mit einer Lösung von schwefliger Säure behandelt, und nach Verdampfen im Luftbad, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht vorsichtig geglüht. Beide Sulfate wurden nachher in Wasser aufgelöst und das Mangan mit Schwefelammonium als Mangansulfid abgeschieden, darauf in Sulfat umgewandelt und gewogen. Die Flüssigkeit, von welcher das Mangansulfid abfiltriert worden war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abgedampft, dann zur Trockne verdampft und so das Cäsium als Sulfat gewogen.

I. 0.7459 g Ferrosulfat reduzierten, nachdem sie mit 0.3090 g Substanz reagiert hatten, 13.6 ccm $^{1}/_{10}$-norm. Kaliumpermanganatlösung.

II. 0.7290 g Substanz gaben einen Rückstand von 0.4048 g, welcher aus 0.2212 g Cäsiumsulfat und 0.1821 g Mangansulfat bestand.

III. 0.4421 g Substanz gaben 0.3505 g Baryumsulfat.
IV. 0.5726 g „ „ 0.2091 g Wasser.

Daraus erhält man:

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
$2MnO$	= 142	11.93	—	11 74	—	—
O	= 16	1.33	1.34	—	—	—
$4SO_3$	= 320	26.87	—	—	27.22	—
Cs_2O	= 281	23.60	—	23.60	—	—
$24H_2O$	= 432	36.27	—	—	—	36.51
	1191	100.00				
$MnSO_4 + Cs_2SO_4$	=	55.67	—	55.52	—	—

Die vollständige quantitative Analyse und die goniometrische Untersuchung bestätigen meine ersten Versuche; die Darstellung des Alauns, ohne Anwendung eines Thonerdediaphragmas,[1] beweist aufserdem, dafs die Anwesenheit jener Base nicht notwendig ist, nicht einmal, um eine prädisponierende Wirkung auszuüben.

Herr Prof. CHRISTENSEN wird gewifs im Laufe seiner Untersuchungen dieser Alaune bessere Darstellungsmethoden auffinden als ich, der ich den Gegenstand nur berührt habe. Er wird auch, was mir nicht schwer scheint, die Fähigkeit des Mangansesquioxyds Alaune zu geben, mit den anderen Eigenschaften, durch welche das Mangansesquioxyd von den anderen Sesquioxyden unterschieden wird, in Einklang zu bringen wissen.

[1] *Z. anorg. Chem.* 18, 359.

Florenz, Pharmazeut.-chem. Laborat. des Istituto Superiore.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1898.

Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats.

von

W. Herz.

Zu den wichtigsten quantitativen Reaktionen des Eisens gehört die Ausfällung des basischen Eisenacetats durch Aufkochen einer normalen Ferriacetatlösung. Dabei scheint es nur wenig bekannt zu sein, dafs diese Ausfällung in einer völlig reinen, neutralen Ferriacetatlösung nicht vor sich geht, sondern dafs stets die Anwesenheit von Salzen dazu nötig ist, obgleich diese Thatsache bereits von Reinitzer[1] ausführlich beschrieben worden ist. Eine reine Lösung von $Fe(C_2H_3O_2)_3$ kann man eindampfen, ohne dafs eine Abscheidung stattfindet.

Die Darstellung einer reinen neutralen Eisenacetatlösung geschieht in ähnlicher Weise, wie dies Reinitzer[2] angegeben hat. Es wird $Fe(OH)_3$ durch Ammoniak aus einer Eisenchloridlösung gefällt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr ergiebt. Dann wird das Eisenhydroxyd in der Kälte mit Essigsäure übergossen und stehen gelassen, wobei nach einigen Stunden eine tiefrote Lösung entsteht. Dieselbe wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und hinterläfst das Ferriacetat als glasige, rote, amorphe Masse, deren Zusammensetzung $Fe(C_2H_3O_2)_3$ aus der Analyse folgt:

0.7298 g des lufttrocken gemachten Körpers ergeben beim Glühen 0.2511 g Fe_2O_3, während berechnet 0.7298 g $Fe(C_2H_3O_2)_3$ 0.2505 g Fe_2O_3 ergeben müssen.

Setzt man die neutrale Ferriacetatlösung längere Zeit (10 Stunden und mehr) der Einwirkung der Wasserbadtemperatur aus, so tritt freilich eine Umsetzung ein. Ich konnte hierbei nicht nur die

[1] *Monatsh. Chem.* 3, 256.

[2] l. c.

Entstehung von basisch essigsaurem Eisen, sondern auch die Bildung von $Fe(OH)_3$ beobachten, das dann in glänzenden, kleinen, bräunlichen Krystallschüppchen zurückbleibt.

Läfst man eine Lösung von $Fe(C_2H_3O_2)_3$ bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält sie sich selbst im Vakuumexsiccator tage- und wochenlang; ist die Lösung aber nicht ganz rein, so scheidet sich nach kurzer Zeit, manchmal schon nach 3—4 Stunden, ein gelblicher Niederschlag aus, der durch jedes Filter hindurch geht und ein kolloïdales Eisensalz darstellt.

Während also weder langes Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, noch kurz anhaltendes Erhitzen die Zersetzung des reinen Ferriacetats in das basische Salz bewirken, erfolgt die Umwandlung schon durch längeres Erwärmen auf mittlere Temperaturen. So konnte ich bei 44° C. die Zerlegung des Ferriacetats genau untersuchen, zumal bei dieser Temperatur die Reaktion so langsam verläuft, dafs man sie quantitativ verfolgen kann. Das entstandene Zersetzungsprodukt hat die Zusammensetzung $FeC_2H_3O_2(OH)_2$, wie aus der Analyse hervorgeht:

0.2089 g des lufttrockenen Zersetzungsproduktes ergeben beim Glühen 0.1126 g Fe_2O_3, während berechnet diese Menge Fe_2O_3 0.2097 g $Fe(OH)_2C_2H_3O_2$ entspricht.

Die Zersetzung erfolgt also nach folgender Gleichung:

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2C_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2.$$

Obgleich sich an der Reaktion 3 Moleküle beteiligen, verläuft die Reaktion im monomolekularen Sinne, weil das Wasser in so grofsem Überschufs vorhanden ist, dafs die Verminderung desselben vernachlässigt werden kann. Monomolekulare Reaktionen sind aber in ihrem Verlaufe durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{dx}{d\delta} = k(A-x),$$

wo A die vorhandene Stoffmenge, x die in der Zeit δ umgesetzte Menge und k eine für die Umsetzung charakteristische Konstante darstellen. Die obige Gleichung kann auch in folgende Form gebracht werden:

$$\frac{1}{\delta} \log \text{nat} \frac{A}{A-x} = k,$$

oder da die natürlichen Logarithmen den dekadischen proportional



sind, so mufs auch

$$\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x} = k$$

sein.

Diese Konstante habe ich in einer Zahl von Beobachtungen bei 44° C. zu bestimmen gesucht.

Zuerst beobachtete ich, dafs bei 44° nach 4 Minuten noch keine Umsetzung zu bemerken war, und ich benutzte diese Erscheinung, um meine Methode zur quantitativen Bestimmung des in einer bestimmten Zeit umgesetzten Ferriacetats zu begründen:

In einem Trockenschrank, der genau auf 44° C. eingestellt war, liefs ich die neutrale Lösung von $Fe(C_2H_3O_2)_3$ eine bestimmte Zeit lang stehen und filtrierte dieselbe dann durch ein Filter, das von einem Wassermantel von 44° umgeben war. Da, wie eben gesagt, die Zersetzung während weniger Minuten nicht nachweisbar ist, so konnte man die zur Filtration nötige Zeit (höchstens 1 bis 2 Minuten) aufser achtlassen. Es wurde dann mit Wasser von 44° gewaschen, bis im Waschwasser kein Eisen mehr nachweisbar war, und darauf das auf dem Filter liegende basische Eisenacetat quantitativ bestimmt.

Der Prozentgehalt der benutzten Lösungen wurde bestimmt, indem man in denselben quantitativ das Eisen bestimmte und auf $Fe(C_2H_3O_2)_3$ umrechnete.

Nach dieser Methode verfuhr ich in den folgenden Versuchen. In den Tabellen steht in der ersten Rubrik die Zeit, während der die Lösung auf 44° erhitzt wurde, in der zweiten Rubrik die während dieser Zeit umgesetzte Menge (berechnet auf $Fe(C_2H_3O_2)_3$) und in der dritten Rubrik die hieraus berechnete Konstante $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$.

I. Reihe.

Die Lösung enthielt 3.94 % $Fe(C_2H_3O_2)_3$, und es wurden zu jedem Versuche 5.0457 g Lösung verwendet. $A = 0.1987$ g.

δ	x	k
236 Minuten	0.0204 g	0.00199
321 „	0.0268 g	0.00196
391 „	0.0317 g	0.00193
596 „	0.0452 g	0.00188
833 „	0.0591 g	0.00184

II. Reihe.

Die Lösung enthielt 3.40 % $Fe(C_2H_3O_2)_3$, und es wurden zu jedem Versuche 5.0177 g Lösung verwendet. $A = 0.1706$ g.

δ	x	k
304 Minuten	0.0221 g	0.00198
423 „	0.0298 g	0.00197
542 „	0.0372 g	0.00197

Es findet also innerhalb gewisser Zeitgrenzen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung statt. Wählt man aber die Zeitgrenzen noch weiter, so hört diese Übereinstimmung auf, und zwar ist der Grund für diese Störung ein doppelter.

Wie aus der vorhin geschriebenen chemischen Gleichung hervorgeht, ist der Prozefs der Zersetzung des Ferriacetats umkehrbar, indem nach einiger Zeit die Reaktion nach folgendem Sinne verläuft:

$$Fe(OH)_2C_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2 = Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O.$$

Es mufs also nach einiger Zeit die Menge umgesetzter Substanz geringer werden, als die Theorie voraussieht, was auch in der That der Fall ist. Während nämlich, wie in der Tabelle der I. Reihe angegeben, aus 5.0457 g 3.94 %iger Lösung nach 833 Minuten 0.0591 g $Fe(C_2H_3O_2)_3$ zersetzt sind, sind nach 956 Minuten aus derselben Menge Lösung 0.0602 g $Fe(C_2H_3O_2)_3$ als zersetzt nachweisbar. Der Wert $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ ist für diesen Fall 0.00164, also viel kleiner geworden.

Eine zweite Störung wird durch die katalytische Wirkung der bei der Reaktion entstehenden Essigsäure verursacht. Der Wert der zersetzten Menge wird durch die Katalyse zunächst erhöht werden und am Anfang der Reaktion deutlich hervortreten. So findet man z. B., dafs in den 5.0457 g 3.94 %iger Lösung nach 134 Minuten 0.0198 g Acetat zersetzt sind, ein Wert, der nach der Theorie viel zu hoch liegt und dem Ausdruck $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ gleich 0.00339 entsprechen würde. In 101 Minuten werden aus 5.0177 g 3.40 %iger Lösung 0.0140 g Acetat zersetzt, was den Wert $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ gleich 0.00366 ergiebt. Wenn die Menge der entstandenen freien Essigsäure im Laufe der Umsetzung weiter wächst, wird ihr katalytischer

Einfluſs durch die Umkehrung der Reaktion stetig gemindert, bis zuletzt die katalytische Wirkung durch die Umkehrung völlig verdeckt wird.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, daſs bei 44° C. die Umsetzung des Ferriacetats in basisch essigsaures Eisen den Verlauf einer monomolekularen Reaktion zeigt, daſs diese Reaktion bei dieser Temperatur umkehrbar ist, und daſs schlieſslich Essigsäure auf diese Umsetzung katalytisch einwirkt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1898.

Über einige anorganische Hydrazinsalze und über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure.

Von

A. Sabanejeff.

In meiner letzten Abhandlung über die Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze[1] ist angezeigt worden, dafs bei weitem nicht alle möglichen Isomere erhalten werden konnten. Dabei wurden einige noch nicht beschriebene Hydroxylamin- und Hydrazinsalze dargestellt und mehr oder weniger untersucht. Die vorliegende Abhandlung enthält einige Daten über die Dithionathe, Amidosulfonate, Subphosphate, Sulfite und hauptsächlich die Nitrate des Hydrazins. Am Ende ist eine einfache, zur Demonstration in der Vorlesung sehr bequeme Methode der Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure beschrieben.

Hydrazindithionate.

Das saure Salz $N_2H_4H_2S_2O_6$ kann aus Hydrazinsulfat und Baryumdithionat erhalten werden; es verändert sich nicht in Wasser, scheidet sich bei Konzentration ohne Erwärmung in Form von langen, in Wasser leicht löslichen und bald sich zersetzenden Prismen aus. Unter einigen Vorsichtsmafsregeln wurden diese Krystalle gesammelt, schnell zwischen Löschpapier gelegt und analysiert:

0.4510 g Salz wurden in Wasser gelöst und nach lange andauerndem Kochen, zum Zweck der Vertreibung des Schwefligsäureanhydrids, mit einer Lösung von Chlorbaryum versetzt, wobei man 0.5549 g $BaSO_4$, d. h. 16.89 %, im ganzen aber $2 \times 16.89 = 33.78$ % Schwefel erhielt, während nach der Formel $N_2H_4H_2S_2O_6$ 34.02 % S berechnet wird.

Wenn man die Lösung dieses Salzes in einem Exsiccator mit Schwefelsäure stehen läfst, so scheiden sich, nach Mafsgabe der

[1] *Z. anorg. Chem.* 17, 480.

Konzentration, zuerst lange prismatische Krystalle dieses Salzes aus, welche sich bald unter Ausscheidung von Schwefelsäureanhydrid zersetzen und man bekommt im Rückstand Hydrazinsulfat und grofse, gut ausgebildete, charakteristische Krystalle des neutralen Salzes $(N_2H_4)_2H_2S_2O_6$. Das Salz $N_2H_4H_2S_2O_6$, dessen Formel durch die Analyse bewiesen worden ist, ist durch die Art seiner Entstehung und seiner Zersetzung unzweifelhaft ein Polymeres der Amidosulfonsäure NH_2SO_3H.

Das neutrale Salz $(N_2H_4)_2H_2S_2O_6$ erhält man direkt aus mit Hydrazinhydrat neutralisiertem Hydrazinsulfat und Baryumdithionat. Vortreffliche Krystalle desselben, einmal getrocknet, halten sich ohne Veränderung. (Ihre Analyse ergab 28.36 % S, Theorie — 28.32 % S.)

Hydrazinamidosulfonate.

Der Versuch, das saure Salz $(NH_2SO_3H)_2N_2H_4$ zu bekommen; blieb ohne Erfolg. Die bei der Wechselwirkung von Baryumamidosulfonat und Hydrazinsulfat erhaltene Lösung scheidet nach der Konzentration im Exsiccator Krystalle von Amidosulfonsäure aus.

0.4046 g dieser Krystalle gaben 0.9509 g $BaSO_4$, d. h. 32.27 % S., berechnet für NH_2SO_3H 32.65 % S.

Aufserdem bleibt ein Syrup zurück, der sehr schwer zu einer krystallinischen Masse des Salzes $NH_2SO_3H.N_2H_4$ erstarrt. Dieses in Wasser sehr leicht lösliche Salz erhält man am bequemsten aus neutralem Hydrazinsulfat und Baryumamidosulfonat

I. 0.1902 g dieses Salzes forderten zur Oxydation 39.32 ccm Chamäleonlösung (7.865 g im Liter), folglich enthielten sie 21.61 % N.

II. 0.1249 g Substanz forderten zur Oxydation 25.85 ccm jener Chamäleonlösung, folglich enthielten sie 21.63 % N.

$NH_2SO_3H.N_2H_4$ enthält 21.70 % Hydrazinstickstoff.

Also existiert nur ein Hydrazinamidosulfonat.

Hydrazinsubphosphate.

Aufser dem in der Abhandlung über die Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze[1] beschriebenen Salze $N_2H_4H_4P_2O_6$ ist durch Neutralisation der Unterphosphorsäure mit Hydrazinhydrat, wobei als Indikator Methylorange diente, noch das Salz $(N_2H_4)_2H_4P_2O_6$ erhalten worden. Es krystallisiert in der Form von groben Prismen, welche in Wasser ziemlich gut löslich sind.

[1] *Z. anorg. Chem.* **17**, 490.

0.3181 g Substanz 0.3070 g $BaSO_4$.

$(N_2H_4)_2H_4P_2O_6$. Berechnet: 27.43 % P.
Gefunden: 26.96 „ P.

Das Doppelsalz $N_2H_4NH_3H_4P_2O_6$ wurde durch Neutralisation der Lösung von $N_2H_4H_4H_4P_2O_6$ durch Ammoniak mittels Methylorange und Konzentration ohne Erwärmen erhalten. Die kleinen Krystalle sind in Wasser gut löslich und unter dem Mikroskop homogen.

I. 0.3369 g Substanz 0.3531 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0.3476 g „ 0.3636 g „

$N_2H_4NH_3H_4P_2O_6$. Berechnet: 29.38 % P.
Gefunden: 29.17 und 29.11 % P.

Hydrazinsulfite.

Untersucht von A. SPERANSKY.

Beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine wässerige Lösung von Hydrazinhydrat findet eine beträchtliche Erwärmung statt. Als die Lösung eine gelbe Farbe annahm, wurde zum Zweck der Ausscheidung des festen Salzes auf verschiedene Weise verfahren: 1) man liefs sie im luftverdünnten Raume krystallisieren oder 2) in einer Athmosphäre von Schwefligsäureanhydrid oder sie wurde 3) mit Alkohol präcipitiert. Die nach dem ersten Verfahren erhaltene Substanz enthielt 30.12 % Schwefel, die nach dem zweiten erhaltene 30.20 % und die nach dem dritten 30.20 % S und 26.47 % N. Diese Daten zeigen, dafs die krystallinische Substanz die Zusammensetzung des Hydrozinpyrosulfits $(N_2H_4)_2H_2S_2O_5$ besitzt.

	Gefunden:				Berechnet
	1.	2.	3.	4.	für $(N_2H_4)_2H_2S_2O_5$:
S	= 30.12	30.20	30.03	30.26 %	30.48 %
N	—	—	—	26.47 „	26.66 „

Es wurden folgende kryoskopische Daten erhalten, wobei C die Konzentration, d. h. das Quantum des Salzes pro 100 g Wasser bezeichnet, t die Temperaturerniedrigung, i den Quotient.

C	t	i
1.152	0.895	3.82
1.970	0 630	3.55
4.548	1.365	3.33

Das krystallinische Hydrazinsulfit wurde in Wasser gelöst und mit Hydrazinhydrat neutralisiert. Beim Stehenlassen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume schieden sich aus der Lösung seidenartige Nadeln aus, welche 21.82 % S enthielten, während nach der Formel $(N_2H_4)_2H_2SO_3$ 21.91 % S sich berechnet.

Beide Salze oxydieren sich sehr leicht und verwandeln sich in die entsprechenden Sulfate; folglich sind die Hydrazinsulfite den Ammoniumsulfiten vollkommen analog.

Hydrazinnitrate.

Untersucht von E. Dengin.

Das neutrale Hydrazinnitrat ist von Curtius[1] aus Hydrazinkarbonat und Salpetersäure in der Form von einem krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Salz erhalten, doch nicht näher untersucht worden. Dieses Salz wurde aus Hydrazinhydrat durch Neutralisation mit Salpetersäure bereitet, wobei als Indikator Lackmus diente. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, so daſs es plötzlich in seiner ganzen Masse krystallisiert, doch wenn man die Lösung bis zur Syrupskonsistenz konzentriert, nachher in einen Exsiccator stellt und die Luft auspumpt, so gelingt es manchmal, vortreffliche lange prismatische Krystalle unter einer über denselben gebildeten Rinde zu erhalten. In kochendem, absolutem Alkohol ist es etwas löslich und schlägt sich beim Erkalten in Nadeln nieder. Die Reaktion des Salzes auf Lackmus ist eine schwach saure, so, daſs wenn man genau neutralisiert, die Krystalle beim Trocknen bis zu einem konstanten Gewicht über Schwefelsäure schwach sauer werden, ihre Zusammensetzung entspricht aber der Formel $N_2H_4HNO_3$.

Die Analysen wurden durch Titration mit Chamäleon (7.831 g im Liter) in alkalischer Lösung durchgeführt, wobei der Überschuſs an Chamäleon durch As_2O_3 zurücktitriert wurde.

Gewicht der Substanz: g	ccm des Chamäleon:	% des Hydrazinstickstoffes:
I. 0.0992	27.69	29.18
II. 0.0929	26.00	29.13
III. 0.1280	36.00	29.27
IV. 0.0817	23.00	29.30
	Berechnet für $N_2H_4HNO_3$:	29.47

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **39**, 27.

Man konnte erwarten, dafs das Hydrazinnitrat eine sehr unbeständige Substanz sein werde, infolge der stark reduzierenden Eigenschaften des Hydrazins und der oxydierenden Eigenschaften der Salpetersäure. Jedoch ist das bei weitem nicht der Fall. Dies Salz schmilzt bei ungefähr 69°, bei 140° fängt es an, sich ohne Zersetzung etwas zu verflüchtigen, zersetzt sich sogar bei 300° anscheinend noch nicht und krystallisiert endlich wieder beim Erkalten.

I. 0.5890 g $N_2H_4HNO_3$ wurden 16 Stunden bei 150—155° erwärmt; der Gewichtsverlust betrug 0.1220 g. Bei Abkühlung krystallisierte das geschmolzene Salz und besafs dieselbe Zusammensetzung: 0.1004 g forderten zur Oxydation 28.3 ccm $KMnO_4$ (7.865 g im Liter), was 29.46 % Hydrazinstoff entspricht. Berechnet: 29.47 % N.

II. 1.7130 g $N_2H_4HNO_3$ wurden 4 Stunden bei 145° erwärmt; der Gewichtsverlust betrug 0.0123 g. 0.1179 g Substanz forderten 33 ccm Chamäleon (7.831 g im Liter), d. h. sie enthielten 29.13 % Hydrazinstickstoff.

III. 1.5718 g $N_2H_4HNO_3$ wurden 1 Stunde bei 215° erwärmt; der Gewichtsverlust betrug 0.0856 g. 0.1315 g Substanz forderten zur Oxydation 36.6 ccm $KMnO_4$, was 28.97 % Hydrazinstickstoff entspricht.

Hydrazinnitrat verpufft beim Erwärmen in einem Probiergefäfs über freiem Feuer. Bei Einwirkung von starker Schwefelsäure scheiden sich stürmisch Stickstoffoxyde aus. Bei — 15° findet hierbei keine Reaktion statt, doch braucht man nur das Gemisch aus der Kältewirkung herauszunehmen, so fängt sie sofort an. Wenn man aber auf die Hälfte mit Wasser verdünnte Schwefelsäure anwendet, so zersetzt diese beim Erwärmen das Hydrazinnitrat, unter Entwickelung von Stickstoffwasserstoffsäure, die man an dem Geruch und dem Niederschlag in einer Lösung von Silbernitrat erkennen kann.

Wenn man Hydrazinnitrat mit Fünffachchlorphosphor vermischt, so findet, besonders wenn man diese Substanzen zusammenreibt, eine Verpuffung statt, und es bildet sich N_2H_42HCl.

Saures Hydrazinnitrat, $N_2H_4(HNO_3)_2$.

Gegründet auf einige theoretische Betrachtunge, kommt Curtius[1] zu dem Schlufs, dafs nur ein einziges Hydrazinnitrat existiere, dessen Zusammensetzung durch die Formel $N_2H_4HNO_3$ ausgedrückt werde. Man kann jedoch auch das saure Salz leicht erhalten, obgleich es weniger beständig ist als das neutrale.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] 50, 312.

Das Salz $N_2H_4(HNO_3)_2$ wurde dargestellt aus Baryumnitrat und Hydrazinsulfat oder durch Neutralisation von Salpetersäure zur Hälfte durch Hydrazinhydrat.

Die erhaltene Lösung kann man auf einem Wasserbad bis zu einem Betrage von 30 % Salz konzentrieren, da die Zersetzung schon anfängt, wenn die Konzentration 50 % erreicht. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisiert in zu Büscheln verbundenen Nadeln oder in Platten.

Die Analysen wurden durch Titration mit Chamäleon (7.831 g im Liter) in alkalischer Lösung durchgeführt.

Gewicht der Substanz: g	ccm $KMnO_4$:	% des Hydrazinstickstoffes:
I. 0.1841	30.74	17.46
II. 0.1529	25.60	17.50
III. 0.2020	33.80	17.42
IV. 0.1960	33.00	17.53
	Berechnet für $N_2H_4(HNO_3)_2$:	17.72

Wenn man saures Hydrazinnitrat mit absolutem Alkohol verarbeitet, so geht schon nach einer halben Stunde die Hälfte der Salpetersäure in Lösung über und es bleibt das neutrale Salz zurück.

Zur Oxydation von 0.0915 g Salz, welches nach der Einwirkung von Alkohol erhalten wurde, wurden 25.8 ccm Chamäleon verbraucht (7.831 g im Liter), d. h. es enthielt . . . . . 29.35 % Hydrazinstickstoff.
Berechnet für $N_2H_4NHO_7$: 29.47 „ „

Saures Hydrazinnitrat fängt schon bei einer Temperatur von ungefähr 80 ° deutlich an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen; doch wenn man es schnell erwärmt, kann man es bei 103—104 ° schmelzen. Dieses Salz kann man in Glasgefäfsen mit eingeschliffenen Stopfen unbegrenzt lange Zeit aufbewahren, doch zersetzt es sich nicht nur beim Erwärmen, sondern auch, obgleich langsam, in trockener Luft oder im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure.

Die Zersetzung des sauren Hydrazinnitrats wurde unter drei verschiedenen Bedingungen untersucht.

1) bei 80—85 °, 2) auf einem Wasserbad, folglich bei ungefähr 100 °, 3) bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure.

1. Bei Erwärmen bis zu 80—85 ° zersetzt sich das Salz in Stickstoffwasserstoff, Salpetersäure, Stickstoff und Wasser, wobei ein Rest zurückbleibt, welcher anscheinend aus neutralem Hydrazinnitrat und Ammoniumnitrat besteht.

0.4710 g Salz wurden auf einem Uhrglas 5 Stunden bei 80—85° erwärmt. Der Gewichtsverlust betrug 0.2775 g. Der Rückstand, welcher an Gewicht nicht mehr abnahm, erforderte zur Oxydation viel mehr Chamäleon als das saure Salz, jedoch weniger als das neutrale.

0.0862 g des Rückstandes forderten zur Oxydation 21.4 ccm Chamäleonlösung, was 25.84 % Hydrazinstickstoff entspricht.

2. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Zersetzung auf etwas andere Weise vor sich. Es werden dieselben Produkte ausgeschieden, doch wird der Rückstand durch Chamäleon nicht oxydiert und besteht aus NH_4NO_3, was Anlafs giebt, eine Beimischug von Ammoniumnitrat auch in dem beim Erwärmen bis zu 80—85° erhaltenen Rückstande zu vermuten.

Nach dem Erwärmen im Kolben von 0.8992 g $N_2H_4(HNO_3)_2$ auf einem Wasserbad wog der getrockenete Rückstand nur 0.076 g, d. h. 8.4 % des genommenen Salzes. Die Bestimmung des Ammoniaks in demselben durch Titration gab 21.7 % NH_3 anstatt 21.30 %.

Von den flüchtigen Produkten der Zersetzung wurde die Menge der Stickstoffwasserstoffsäure bestimmt. Sie erwies sich als 8—8,6 %.

1.2850 g $N_2H_4(HNO_3)_2$ wurden auf dem Wasserbad erwärmt und die Gase aus dem Kolben in zwei Waschflaschen, welche eine Lösung von 1.3 g $AgNO_3$ enthielten, abgeführt. Nach der Zersetzung wurde Luft durchgelassen, um alle Stickstoffwasserstoffsäure zu verdrängen. Die Menge des zurückgebliebenen Silbernitrats wurde durch Titration mit Rhodanammonium bestimmt, und sie ergab sich zu 0.899 g, folglich waren 0.41 g $AgNO_3$ zur Bildung von N_3Ag verbraucht worden. Daraus wird die Stickstoffwasserstoffsäure zu 8 % berechnet. Ein anderes Experiment ergab 8.6 %. Der Niederschlag, welcher sich in der Lösung von Silbernitrat gebildet hatte, wurde gesammelt, mit Wasser, absolutem Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. 0.3852 g desselben wurden beim Erwärmen in einer geringen Menge von konz. Salpetersäure gelöst und nach Verdünnung mit Wasser durch Salzsäure niedergeschlagen; man erhielt 0.3664 g AgCl, d. h. 71.60 % Ag, für N_3Ag berechnet man 71.91 %.

Also zersetzt sich das saure Hydrazinnitrat beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter den genannten Bedingungen in Stickstoffwasserstoff, Stickstoff, Wasser, Salpetersäure und man erhält im Rückstand Ammoniumnitrat. Diese Reaktion kann man annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$6N_2H_4(HNO_3)_2 = 2N_3H + NH_4NO_3 + X$$

wobei X Stickstoff, Wasser, Salpetersäure und andere Produkte, deren Menge nicht bestimmt wurde, vorstellt. Die Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure kann man so erklären, dafs anfänglich ein

Teil des Hydrazins die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert, welche, wie bekannt, mit Hydrazin Wasser und Stickstoffwasserstoff geben kann.

3. Es ist merkwürdig, dafs das saure Hydrazinnitrat sich langsam unter Entwickelung von Stickstoffwasserstoff sogar im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Dabei verwittern die Krystalle zu einem lockeren Pulver. Wenn man in den Exsiccator ein Gefäfs mit reinem Ätzkali stellt, so ist es leicht, in demselben Stickwasserstoff zu entdecken, indem man es in Wasser löst, mit Salpetersäure neutralisirt und Silbernitrat hinzufügt. Dann bildet sich ein reichlicher Niederschlag von Silbersalz der Stickstoffwasserstoffsäure.

Dieser Prozefs verläuft auf folgende Weise:

Gewicht von $N_2H_4(HNO_3)_2$	. . . . . .	0.3930 g.
Nach	1 Tag .	0.3915 g.
	17 Tagen	0.3350 g.[1]
	22 „	0.1380 g.
	29 „	0.0670 g.
	36 „	0.0585 g.
	41 „	0.0569 g.
	45 „	0.0555 g.
	47 „	0.0555 g.

Also blieben nur 14 % der genommenen Menge zurück. Der Rückstand besteht anscheinend aus neutralem Hydrazinnitrat und Ammoniumnitrat.

0.0528 g dieses Rückstandes forderten zu ihrer Oxydation 9.9 ccm Chamäleonlösung, d. h. sie enthielten 19.52 % Hydrazinstickstoff.

Die Untersuchung der Zersetzung der Hydrazinnitrate führt direkt zu einer einfachen Methode der Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure, welche für die Demonstration in Vorlesungen geeignet ist. Man braucht dazu garnicht erst saures Hydrazinnitrat zu bereiten und dasselbe durch Erwärmen zu zersetzen, da das Hydrazinsulfat bei Einwirkung von Salpetersäure Stickstoffwasserstoff giebt. Übrigens geht die Zersetzung stürmisch vor sich, wenn die Säure sehr konzentriert ist; ist sie aber sehr verdünnt, so wirkt sie sogar beim Kochen garnicht. Anscheinend ist es bequemer, Salpetersäure von einem spez. Gew. 1.3 zu gebrauchen. Bei kleinen Mengen ist es am besten, auf folgende Weise zu verfahren: In ein

[1] In den Exsiccator wurde Ätzkali gestellt.

Probierrohr, welches mit einem Gasleitungsrohr versehen ist, bringt man $1^1/_2$ g Hydrazinsulfat und 4 ccm Salpetersäure von 1.3 g spez. Gew. Das Gemisch wird vorsichtig über einer kleinen Flamme erwärmt. Sogleich fängt das Hydrazinsulfat an, sich unter beträchtlicher Entwickelung von Gasen zu zersetzen, welche letztere in einer Lösung von Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag des Silbersalzes der Stickstoffwasserstoffsäure erzeugen. Wenn man zu erwärmen aufhört, oder noch besser mit Wasser abkühlt, hört die Gasentwickelung auf. Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure beträgt 10—12 % des Gewichtes des angewandten Hydrazinsulfats.

Moskau, Universitätslaboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1899.

Über Fluorjodate.[1]

Von

R. F. Weinland und O. Lauenstein.

Das Fluor ist bekanntlich im stande, den Sauerstoff ing ewissen Salzen ganz oder teilweise zu vertreten, eine Substitution, welche bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die betreffenden Salze stattfindet. Diese Fähigkeit des Fluors zeigt sich besonders bei den Boraten und den Salzen der Säuren der vierten Gruppe der Elemente (mit Ausnahme der Karbonate). Aufserdem findet sie sich bei den Salzen der Säuren der Metalle oder Halbmetalle der fünften Gruppe (Vanadinsäure, Niobsäure, Tantalsäure, Arsensäure, Antimonsäure), sowie bei den Säuren der Metalle der sechsten Gruppe (Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Uransäure). Die Säuren der Elemente der siebenten Gruppe sind, soweit es sich um die metalloïden Glieder, die Halogene, handelt, in Beziehung auf die Vertretbarkeit von Sauerstoff, in den Salzen ihrer Säuren durch Fluor noch ununtersucht. Von diesen Säuren waren es namentlich diejenigen des Jods — das als das höchste Glied der Gruppe in vielen Beziehungen den Metallen gleicht —, in deren Salzen Sauerstoff durch Fluor ersetzt werden konnte. Die von uns hierüber ausgeführte Untersuchung ergab, dafs durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die Alkalijodate in diesen ein Atom Sauerstoff durch zwei Atome Fluor ersetzt wird, dafs aber in den Perjodaten auf diese Weise kein Sauerstoff durch Fluor substituiert wird.

Die Fluorjodate zeigen sehr gutes Krystallisationsvermögen.

Ehe wir die einzelnen Salze beschreiben, seien die wenigen in der Litteratur sich findenden Angaben über die Einwirkung von Fluor-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1897**, Seite 866, als vorläufige Mitteilung veröffentlicht.

wasserstoffsäure auf Jodsäure und Jodate mitgeteilt. Nach G. GORE[1] greift wasserfreier Fluorwasserstoff bei — 18° bis — 29° Kaliumjodat nur in schwachem Grade ohne Abscheidung von Jod an; weiter scheint GORE die Reaktion nicht verfolgt zu haben. Über das Verhalten der Jodsäure gegen Fluorwasserstoffsäure hat A. DITTE einige Mitteilungen gemacht, worüber wir weiter unten berichten werden. Schliefslich ist zu erwähnen, dafs GORE[2] Jodpentafluorid durch Einwirkung von Jod auf Silberfluorid als farblose Flüssigkeit erhalten hat, welche von Wasser unter Bildung von Jodsäure und Fluorwasserstoff zersetzt wird; dies ist bis jetzt auch die einzige mit Sicherheit bekannte Verbindung des Fluors mit einem Halogen.

1. **Kaliumdifluorjodat,** JO_2Fl_2K.

Zur Darstellung des Kaliumdifluorjodats läfst man eine Lösung von Kaliumjodat oder eine solche von Jodsäure und Kaliumfluorid (je 1 Molekül) in etwa 40°/$_0$iger Fluorwasserstoffsäure bei mäfsiger Wärme verdunsten, wobei sich das Salz ausscheidet. Ebenso verfährt man zur Gewinnung der übrigen Alkalisalze. (Die Lösung der Jodate in der Fluorwasserstoffsäure geht ohne alle äufsere Veränderung vor sich.) Die Krystalle werden mit etwas verdünnter Fluorwasserstoffsäure abgewaschen und nach dem Pressen zwischen Filtrierpapier im Vakuum über Ätzkali getrocknet.

Das Kaliumdifluorjodat bildet farblose, tafelförmige Krystalle, welche meist einzeln auftreten, zuweilen aber auch fächerförmige Aggregate bilden. Herr Prof. Dr. P. GROTH hatte die Güte, die Krystalle messen zu lassen; er berichtet über die von Herrn Dr. HERMANN ZIRNGIEBL erhaltenen Resultate:

„Krystallsystem: Rhombisch hol.

$$a : b : c = 0.9925 : 1 : 1.4148.$$

Die Krystalle sind centimetergrofse Tafeln nach *c* {001}, die Domen treten sehr zurück und die Pyramide *p* {112} bildet kleine Abstumpfungen der Ecken, so dafs die Krystalle ihr rechteckiges Aussehen kaum verlieren. Nach der *b*-Axe sind sie etwas gestreckt.

Die Reflexe der Flächen waren befriedigend. Jodsaures Ammonium krystallisiert ebenfalls rhombisch[3] mit dem Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0.9948 : 1 : 1.4335.$$

[1] *Journ. Chem. Soc.* (1869) **22**, 394.
[2] *Chem. News* (1871) **24**, 291.
[3] A. S. EAKLE, *Zeitschr. Krystallogr.* (1896) **26**, 578.

Der Habitus der Krystalle weicht aber sehr von einander ab. Die gefundenen und berechneten Werte sind:

Kanten:	Gemessen:	Zahl d. Kanten:	Berechnet:
$a:c=(100):(001)$	90° 1′	(12)	90°
$b:c=(010):(001)$	90°	(12)	90°
$a:b=(100):(010)$	90°	(4)	90°
$r:c=(101):(001)$	*54° 57′	(20)	—
$p:c=(112):(001)$	*45° 7′	(15)	—
$q:c=(011):(001)$	54° 51′	(18)	54° 45′
$a:p=(100):(112)$	59° 56′	(20)	59° 57′
$s:c=(102):(001)$	35° 31′	(5)	35° 29′

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.
Ebene der optischen Axen b {010}.
Spitze Bisectrix ⊥ c {001}.
Dispersion nicht sehr stark, $\varrho > v$.
Doppelbrechung negativ.
Axenwinkel, wegen der Zersetzlichkeit der Krystalle nur ungefähr bestimmt, in Luft $2E = 48°$, in einer Flüssigkeit von starker Lichtbrechung $2V = 34°$."

Das Kaliumdifluorjodat ist in trockener Luft oder unter Paraffin beständig. An der Luft werden die glasglänzenden Krystalle trübe infolge der durch den Wassergehalt der Luft bewirkten Bildung von Jodat und Fluorwasserstoff. Beim Erhitzen im einerseits offenen Röhrchen schmilzt das Salz zu einer zuerst farblosen, sich aber rasch gelb färbenden Flüssigkeit; erhitzt man weiter, so verflüchtigen sich Jod und Sauerstoff und aufserdem ein Gas, das feuchtes Lackmuspapier rötet, vermutlich Fluorwasserstoff, welcher seine Entstehung der Luftfeuchtigkeit verdankt; der Rückstand besteht aus Kaliumfluorid, dem wenig Kaliumjodid beigemengt ist. Das Kaliumdifluorjodat löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser unter Zersetzung zu einer stark fluorwasserstoffsauren Flüssigkeit. Titriert man die hierbei freiwerdende Säure, so findet man eine der Annahme, dafs sich das Salz vollständig in Kaliumjodat und Fluorwasserstoff zersetzt hat, entsprechende Menge davon. Konzentriert man die Lösung, so scheiden sich immer jodsäurereichere, fluorhaltige Salze und schliefslich reine Jodsäure aus; diese Salze stellen vermutlich Gemenge von Jodsäure, bezw. sauren Jodaten mit Kaliumfluorid vor, ein einheitliches Salz konnte aus ihnen nicht isoliert werden. Die verdünnte wässerige Lösung giebt mit Calciumchlorid einen Niederschlag von Calciumfluorid. Beim Erwärmen des Salzes

mit Schwefelsäure verflüchtigt sich Fluorwasserstoff; auf -10^{0} abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure ist ohne jede Einwirkung darauf, es tritt auch keine Lösung ein. Das Kaliumdifluorjodat läfst sich aus etwa $40\,^{0}/_{0}$iger Fluorwasserstoffsäure unzersetzt umkrystallisieren, aus schwächerer Säure erhält man fluorfreie Jodate.

Analysen.

Zur Bestimmung des Jods wurden die Fluorjodate in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung nach Zusatz von überschüssigem Kaliumjodid mit Salzsäure angesäuert und 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossener Flasche stehen gelassen; dann wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. — Das Fluor wurde nach der Methode von Rose[1] als Calciumfluorid bestimmt. Dazu wurden die Salze in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung zuerst mit Essigsäure schwach angesäuert und dann mit Natriumkarbonat in geringem Überschufs versetzt. Der aus dieser Lösung mit Calciumchlorid gefällte Niederschlag von Calciumfluorid und Calciumkarbonat wurde gewaschen, getrocknet und geglüht, und ihm dann mit verdünnter Essigsäure das Calciumkarbonat entzogen; der Rückstand wurde gewogen. Um die Reinheit des erhaltenen Calciumfluorids zu prüfen, wurde es durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt. — Zur Bestimmung der Alkalien wurden die Salze in einer Platinschale mit einer Lösung von Ammoniumsulfit so lange mäfsig erwärmt, bis sich alles Jod verflüchtigt hatte. Nach Zusatz von wenig Schwefelsäure wurde zur Trockne verdampft und das Alkalisulfat geglüht und gewogen.

I. 0.3234 g Substanz lieferten 0.1218 g $K_2SO_4 = 16.9\,^{0}/_{0}$ K.
0.5004 g „ „ 0.1638 g $CaFl_2 = 15.9\,^{0}/_{0}$ Fl.
0.1949 g „ verbrauchten 49.7 ccm $^{1}/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung $= 53.9\,^{0}/_{0}$ J.

II. 0.1635 g Substanz lieferten 0.2291 g $K_2SO_4 = 16.8\,^{0}/_{0}$ K.
1.0490 g „ „ 0.3298 g $CaFl_2 = 15.4\,^{0}/_{0}$ Fl.
0.1061 g „ verbrauchten 27.1 ccm $^{1}/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung $= 54.0\,^{0}/_{0}$ J.

Berechnet für JO_2Fl_2K:		Gefunden:		
	I.	II.	III.	IV.
J = 53.76 %	53.9	54.0	53.8	53.6 %
O = 13.56 „	13.3 a. d. Diff.	13.8 a. d Diff.	13.9 a. d. Diff.	14.1 „ a. d. Diff.
Fl = 16.09 „	15.9	15.4	15.6	15.5 „
K = 16.59 „	16.9	16.8	16.7	16.8 „
100.00 %	100.0	100.0	100.0	100.0 %

Die sauren Jodate, Kalium-di- und -trijodat, werden durch Fluorwasserstoffsäure nicht als solche fluoriert, sondern in

[1] Fresenius, „Quantitative Analyse" (6. Aufl.) 1, 429.

normales Jodat und Jodsäure gespalten; das erstere wird dann in Difluorjodat verwandelt und scheidet sich bei genügender Konzentration aus, während die Jodsäure in Lösung bleibt.

Analysen.

III. 0.4132 g eines aus Kaliumdijodat dargestellten Salzes lieferten 0.1539 g K_2SO_4 = 16.7 % K.
0.7126 g desselben Salzes lieferten 0.2283 g $CaFl_2$ = 15.6 % Fl.
0.2112 g „ „ verbrauchten 53.7 ccm 1/10-norm. Thiosulfatlösung = 53.8 % J.

IV. 0.3744 g eines aus Kaliumtrijodat dargestellten Salzes lieferten 0.1402 g K_2SO_4 = 16.8 % K.
0.6854 g desselben Salzes lieferten 0.2182 g $CaFl_2$ = 15.5 % Fl.
0.1043 g „ „ verbrauchten 26.4 ccm 1/10-norm. Thiosulfatlösung = 53.6 % J.

Die Zusammenstellung der Analysen III und IV findet sich in der vorhergehenden Tabelle.

Da einige Jodate mit Alkalihalogeniden Doppelsalze bilden, wurde untersucht, ob Kaliumdifluorjodat hierzu befähigt sei; es wurde jedoch aus Lösungen von 1 Mol. des Difluorjodats und 1 bezw. 2 Mol. Kaliumfluorid in Fluorwasserstoffsäure immer nur das Kaliumdifluorjodat zurückerhalten.

2. Ammoniumdifluorjodat, $JO_2Fl_2NH_4$.

Das Ammoniumdifluorjodat besitzt dieselbe Form wie das Kaliumsalz und ist nach der freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. ZIRNGIEBL damit isomorph:

„Krystallsystem: rhombisch hol.

$a : b : c = 0.9871 : 1 : 1.4107$.

Kanten:	Gemessen:	Berechnet:
$c : r = (001) : (101)$	*55° 1′	—
$c : q = (001) : (011)$	*54° 40′	—
$c : p = (001) : (112)$	45° 14′	45° 7′

Axenebene = a (100).
Spitze Bisectrix $\perp$ c (001).
Axenwinkel cc 35° in Luft.
Dispersion gering $v > \varrho$.
Doppelbrechung negativ.“

Auch im übrigen verhält es sich wie das Kaliumsalz, nur beim Erhitzen erleidet es eine andere Zersetzung.

Analysen.

I. 0.2608 g Substanz lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine 12.1 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak = 8.4 % NH_4.

0.5422 g Substanz lieferten 0.1921 g $CaFl_2$ = 17.2 % Fl.

0.1580 g „ verbrauchten 44.3 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 59.3 % J.

II. 0.3416 g Substanz lieferten eine 15.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak = 8.3 % NH_4.

0.6321 g Substanz lieferten 0.2249 g $CaFl_2$ = 17.3 % Fl.

0.3014 g „ verbrauchten 84.0 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 58.9 % J.

Berechnet für $JO_2Fl_2NH_4$:		Gefunden: I.	II.
J	= 59.03 %	59.3	58.9 %
O	= 14.89 „	15.1 a. d. Diff.	15.5 „ a. d. Diff.
Fl	= 17.67 „	17.2	17.3 „
NH_4	= 8.41 „	8.4	8.3 „
	100.00 %	100.0	100.0 %

3. Rubidiumdifluorjodat, JO_2Fl_2Rb.

Das Rubidiumdifluorjodat ist gleichfalls, wie Herr Dr. Zirngiebl berichtet, isomorph mit dem Kaliumsalz.

„Krystallsystem: rhombisch hol.

$a:b:c = 0.9855:1:1.4423.$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $s\{102\}$, $p\{112\}$, $q\{011\}$.

Die Krystalle sind die gleichen wie die des Kaliumsalzes.

Kanten:	Gemessen:	Berechnet:
$r:c = (101):(001)$	*55° 16′	—
$p:c = (112):(001)$	*45° 10′	—
$q:c = (011):(001)$	54° 44′	54° 52′

Axenebene = b (010).
Spitze Bisectrix $\perp c(001)$.
Axenwinkel *cc* 60° in Luft.
Dispersion gering $v < \rho$.
Doppelbrechung negativ.“

Analyse.

0.4351 g Substanz lieferten 0.2071 g Rb_2SO_4 = 30.5 % Rb.

0.4572 g „ „ 0.1216 g $CaFl_2$ = 12.9 % Fl.

0.2493 g „ verbrauchten 53.0 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 44.9 % J.

Berechnet für JO_2Fl_2Rb:	Gefunden:
J = 44.94 %	44.9 %
O = 11.34 „	11.7 „ a. d. Diff.
Fl = 13.45 „	12.9 „
Rb = 30.27 „	30.5 „
100.00 %	100.0 %

4. Cäsiumdifluorjodat, JO_2Fl_2Cs.

Läſst man eine Lösung von Cäsiumjodat in Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheiden sich zunächst jodsäurereichere Krystalle (s. unten) und dann erst diejenigen des Cäsiumdifluorjodats aus. Dieses besitzt, wie Herr Dr. ZIRNGIEBL uns freundlichst mitteilt, eine vom Kalium-, Ammonium- und Rubidiumsalze abweichende Form:

„Krystallsystem: Rhomb. hol.

$$a : b : c = 1.1765 : 1 : 0.5603.$$

Beobachtete Formen: *a* (100), *b* (010), *m* (110), *n* (210), *s* (101), *r* (011), *ϱ* (031), *p* (111), *o* (131).

Die Krystalle sind stängelig nach der *c*-Axe und tafelig nach *a*(100). Sie haben keine Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Kaliumsalz, weshalb Dimorphie vorliegen dürfte.

	Beobachtet:	Berechnet:
s : *s* = (101) : ($\bar{1}$01)	= *50° 57′	—
s : *p* = (101) : (111)	= *26° 50′	—
a : *p* = (100) : (111)	= 67° 24′	67° 26′
a : *m* = (100) : (110)	= 49° 32′	49° 38′

Axenebene = *c*(001).
Stumpfe Bisectrix ⊥ *a*(100).“

Analysen:

I. 0.2591 g Substanz verbrauchten 47.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 38.8 % J.
0.3958 g Substanz lieferten 0.0904 g $CaFl_2$ = 11.1 % Fl.
0.3872 g „ „ 0.2133 g Cs_2SO_4 = 40.5 % Cs.

II. 0.4335 g Substanz verbrauchten 78.7 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 38.4 % J.
0.4335 g „ „ zur Sättigung der freien Säure der wässerigen Lösung 26.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; da dem Salz neutrales Cäsiumjodat zu Grunde liegt, kommt der ganze Säuregehalt auf Rechnung des Fluorwasserstoffes, jene 26.2 ccm $^1/_{10}$-norm. KOH entsprechen 11.5 % Fl.
0.1815 g Substanz lieferten 0.0995 g Cs_2SO_4 = 40.3 % Cs.

	Berechnet für JO_2Fl_2Cs:	Gefunden: I.	II.
J	= 38.48 %	38.8	38.4 %
O	= 9.70 „	9.6 a. d. Diff.	9.8 „ a. d. Diff.
Fl	= 11.52 „	11.1	11.5 „
Cs	= 40.30 „	40.5	40.3 „
	100.00 %	100.0	100.0 %

In Verfolgung der oben erwähnten Beobachtung, dafs sich aus einer Lösung von Cäsiumjodat in Fluorwasserstoffsäure zunächst jodsäurereichere Krystalle,[1] als dem Difluorjodat entspricht, ausscheiden, wurde gefunden, dafs aus einer Lösung von Cäsiumdijodat in Fluorwasserstoffsäure ein fluoriertes Cäsiumdijodat erhalten wird, in welchem 2 Atome Sauerstoff durch 4 Atome Fluor vertreten sind. Dieses Salz ist im Gegensatz zu den fluorierten einfachen Jodaten krystallwasserhaltig; aber die Krystalle verschiedener Darstellung zeigten wechselnden Wassergehalt, und wir sind noch damit beschäftigt, die Bedingungen für die Bildung eines Salzes mit konstantem Wassergehalt festzustellen. Wir werden seiner Zeit über das Verhalten der sauren Cäsiumjodate, sowie auch der sauren Rubidiumjodate gegen Fluorwasserstoffsäure im Zusammenhang berichten.

5. **Natriumdifluorjodat**, JO_2Fl_2Na.

Läfst man bei der Darstellung dieses Salzes eine Lösung von Natriumjodat in Fluorwasserstoffsäure verdunsten, so scheidet sich zuerst Natriumfluorid und dann das Difluorjodat in dünnen, sechsseitigen, zerbrechlichen, stets miteinander verwachsenen Täfelchen aus. Die Kryställchen gestatteten keine krystallographische Untersuchung. Im übrigen entspricht das Natriumdifluorjodat vollkommen dem Kaliumsalze.

Analysen.

I. 0.7449 g Substanz lieferten 0.2538 g Na_2SO_4 = 11.1 % Na.
0.7486 g „ „ 0.2529 g $CaFl_2$ = 16.5 % Fl.
0.2417 g „ verbrauchten 65.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 57.5 % J.

II. 0.2216 g Substanz lieferten 0.0740 g Na_2SO_4 = 10.8 % Na.
0.4077 g „ „ 0.1389 g $CaFl_2$ = 16.6 % Fl.
0.3993 g „ verbrauchten 109.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 57.8 % J.

[1] Diese Krystalle zeigten keine einheitliche Zusammensetzung.

Berechnet für JO_2Fl_2Na:		Gefunden: I.	II.
J	= 57.69 %	57.5	57.8 %
O	= 14.55 „	14.9 a. d. Diff.	14.8 „ a. d. Diff.
Fl	= 17.27 „	16.5	16.6 „
Na	= 10.49 „	11.1	10.8 „
	100.00 %	100.0	100.0 %

Fluorierte Jodate von den Metallen, welche schwerlösliche Fluoride bilden, liefsen sich auf diese Art nicht darstellen; es scheiden sich bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf deren Jodate die betreffenden Fluoride aus, während Jodsäure in Lösung geht (nachgewiesen beim Calcium-, Baryum- und Nickeljodat). Ebensowenig läfst sich das schwerlösliche Silberjodat durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure fluorieren, es zeigte sich nach mehrtägiger Einwirkung in der Wärme nicht verändert. Auch beim Versetzen einer Lösung von Jodsäure in Fluorwasserstoffsäure mit einer solchen von Silberfluorid in Fluorwasserstoffsäure wird fluorfreies Silberjodid gefällt.

Über die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Jodsäure schreibt A. Ditte:[1] „Jodsäure wird von Fluorwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Abscheidung von Jod zersetzt; erwärmt man zum Sieden, so verflüchtigt sich das Jod und bei genügendem Überschufs von Fluorwasserstoffsäure verschwindet alle Jodsäure; ist dies nicht der Fall, so scheidet sich ein Teil der Jodsäure unverändert wieder aus.“ Nach unseren Beobachtungen löst sich die Jodsäure in Fluorwasserstoffsäure (von 20—60 %) leicht auf, und es findet auch beim Erwärmen keine Zersetzung statt. Verdunstet man die Lösung bis zur Syrupdicke, so scheidet sich die Jodsäure allmählich warzenförmig und frei von Fluor wieder aus. Die Jodausscheidung, welche Ditte beobachtete, wird wohl einer reduzierenden Verunreinigung der Fluorwasserstoffsäure zuzuschreiben sein.

Was die Vertretbarkeit von Sauerstoff durch Fluor in den Perjodaten betrifft, so hatten unsere Versuche, wie bereits erwähnt, ein negatives Ergebnis.

[1] *Ann. Chim. Phys.* (1870) [4] 21, 37. Ditte fügt noch hinzu, dafs er später noch weiter hierüber berichten werde, wir konnten aber in seiner II. Abhandlung über Jodate (*Ann. Chim. Phys.* (1890) [6] 21, 145) nichts diesbezügliches finden.

Auch mit dem Kaliumsalz der Bromsäure und Chlorsäure haben wir Versuche angestellt, gelangten jedoch auch hier nicht zu fluorierten Salzen. Kaliumbromat zerfällt beim Erwärmen seiner Lösung in Fluorwasserstoffsäure teilweise in Brom und Sauerstoff; Kaliumchlorat krystallisiert unverändert wieder aus.

Was die Konstitution der beschriebenen Fluorjodate betrifft, so kann man sie, entsprechend der bei den Fluormolybdänaten, $MoO_2Fl_4K_2$, Fluorarsenaten, $AsOFl_4K$, etc. üblichen Auffassung, dafs diese Doppelsalze der Oxyfluoride MoO_2Fl_2, $AsOFl_3$ mit Kaliumfluorid vorstellen, als Doppelsalze des Jodoxyfluorids Jo_2Fl mit Alkalifluorid ansehen, z. B.:

$$JO_2Fl.FlK.$$

Indessen scheint es uns im vorliegenden Fall ebenso berechtigt und zudem einfacher, anzunehmen, dafs in den Difluorjodaten 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Fluor ersetzt ist und dafs ihnen demgemäfs die Formel

O⸌ J—OK O⸍	Fl₂⸌ J—OK O⸍
Kaliumjodat	Kaliumdifluorjodat

zukommt. Auch die zwischen dem Kalium-, Ammonium- und Rubidiumdifluorjodat einerseits und dem Ammoniumjodat andererseits bestehende Isomorphie (s. S. 31) kann man in diesem Sinne deuten.

München, Laboratorium für angew. Chemie (Vorstand Hofrat Prof. Dr. HILGER) *der kgl. Universität, 15. Januar 1899.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1899.

Über Fluormanganite.

Von

R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN.

NICKLÈS[1] erhielt durch Schütteln von ätherischem Mangantetrachlorid mit Fluorwasserstoffsäure eine braune Flüssigkeit, welche er als eine Lösung von Mangantetrafluorid in Fluorwasserstoffsäure ansah; fügte er zu dieser braunen Flüssigkeit Kaliumfluorid, so fiel ein rosenrotes krystallinisches Pulver nieder, daſs er als Kaliumfluormanganit, $MnFl_6K_2$, ansprach.

Später wies indessen CHRISTENSEN[2] nach, daſs dieses vermeintliche Kaliumfluormanganit ein Doppelsalz vom Mangantrifluorid mit Kaliumfluorid von der Formel $MnFl_3.2KFl.H_2O$ vorstelle, und daſs man durch Auflösen von auf verschiedene Weise dargestelltem Mangansuperoxyd — nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Manganoxydoxydul oder durch Zersetzung von Kaliumpermanganat mit Salpetersäure — in Fluorwasserstoffsäure und Fällen der Lösung mit Kaliumfluorid stets das rosenrote Mangantrifluorid-Kaliumfluorid und keine Verbindung des vierwertigen Mangans erhält.

Im Folgenden sei die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kaliummanganat und auf Kaliummanganit, welches durch Zersetzung von Manganat mit Wasser dargestellt wurde, beschrieben.

Kaliummanganat[3] löst sich in etwa 40%iger Fluorwasserstoffsäure unter starker Erwärmung mit tief violettroter Farbe

---

[1] *Compt. rend.* (1867) **65**, 107; *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) [2] **2**, 500.

[2] *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] **35**, 67.

[3] Dieses wurde nach ASCHOFF („Die Übermangansäure u. s. w.", Berlin 1861, S. 15; *Gmelin-Kraut* [6. Aufl.] [2] **2**, 506) durch Kochen einer gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat mit Kalilauge von 1.33 spez. Gew. dargestellt; das ausgeschiedene Salz wurde auf Thon getrocknet.

auf. Konzentriert man diese Flüssigkeit (oder hat man sogleich eine genügende Menge Manganat gelöst), so scheidet sich beim Erkalten ein mit Prismen von Kaliumpermanganat vermischtes, gelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus. Die Fluorwasserstoffsäure hatte also das Manganat, wie zu erwarten, in Permanganat und Mangansuperoxyd gespalten. Das Kaliumpermanganat erwies sich als frei von Fluor; wie oben in der Abhandlung über die Fluorjodate (S. 38) mitgeteilt wurde, scheiden sich auch die Perjodate aus ihrer Lösung in Fluorwasserstoffsäure unverändert wieder aus. Ein dem Manganheptoxyd entsprechendes Oxyfluorid hat übrigens WÖHLER[1] durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumpermanganat und Calciumfluorid mit Schwefelsäure als gelben Dampf erhalten, der von Wasser in Übermangansäure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wurde. Der gelbe Körper konnte ein Derivat des Mangansuperoxyds sein, und wir versuchten daher, ihn in reinem Zustande zu gewinnen. Da er in Fluorwasserstoffsäure schwerer löslich ist, als das Kaliumpermanganat, lassen sich beide durch Behandlung damit trennen; der gelbe Körper bleibt schliefslich allein zurück. Er läfst sich aus heifser Fluorwasserstoffsäure umkrystallysieren und bildet dann goldgelbe, durchsichtige Kryställchen von bis 1 mm Durchmesser; unter dem Mikroskope erschienen sie als Würfel mit abgestumpften Ecken und als durchaus einheitlich. Der qualitativen Untersuchung zufolge bestand das Salz aus Mangan, Fluor und Kalium; mit Salzsäure entwickelte es Chlor. Bei der quantitativen Analyse konnten aber keine übereinstimmenden Werte erhalten werden und aufserdem zeigte sich stets ein Fehlbetrag. Es stellte sich heraus, dafs dies einem Gehalte des Körpers an Silicium zuzuschreiben war; letzteres war vermutlich durch das Manganat in das Fluorid gelangt und wahrscheinlich als Kieselfluorkalium in wechselnder Menge (vielleicht in isomorpher Mischung) damit zusammenkrystallisiert. (Zum Nachweis der Kieselsäure wurde das Salz mit verdünnter Natriumkarbonatlösung in sehr geringem Überschufs in der Wärme zersetzt, das Gemenge von ausgeschiedenem Mangansuperoxydhydrat und Kieselsäure abfiltriert, ausgewaschen und mit Salzsäure erhitzt; dabei scheidet sich die Kieselsäure ab.) Da wir vermuteten, dafs das Kaliummanganat die Quelle für die Kieselsäure bilde, versuchten wir, das gelbe Salz direkt durch Auflösen von Kaliummanganit in Fluorwasserstoffsäure darzustellen.

[1] *Pogg. Ann.* **9**, 619; *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) [2] **2**, 500.

Dieses wurde durch Zersetzung des Manganats mit viel kaltem Wasser unter Einleiten von Kohlensäure bereitet und gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es ist in kalter Fluorwasserstoffsäure wenig löslich, aber durch längeres Erwärmen läfst sich doch, besonders wenn die Fluorwasserstoffsäure reichlich mit Kaliumfluorid versetzt wurde, eine gröfsere Menge davon in Lösung bringen. Aus der bei mäfsiger Wärme konzentrierten Flüssigkeit krystallisierte wiederum das gelbe Salz aus, und zwar frei von Silicium; allerdings ist die Ausbeute sehr klein. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Fluorwasserstoffsäure wurde es in schönen Kryställchen und ganz rein erhalten. Die Analyse zeigte, dafs in dem Salze das von NICKLÈS irrtümlicherweise in seinem roten Salze vermutete Kaliumfluormanganit, $MnFl_6K_2$, vorliegt.

Analysen.

Zur Bestimmung des Mangans und Kaliums wurde das gepulverte Salz in einer Platinschale mit verdünnter schwefliger Säure bis zur völligen Reduktion des Mangans zu Oxydulsalz digeriert, die schweflige Säure durch Erwärmen vertrieben, das Mangan mit Ammoniumsulfid gefällt, das Mangansulfür wieder in verdünnter Salzsäure gelöst, und aus der Lösung das Mangan mit Natriumkarbonat gefällt. Das Mangankarbonat wurde gewaschen, geglüht und das Manganoxydoxydul gewogen. Im Filtrat wurde das Kalium als Sulfat bestimmt. — Das Fluor wurde nach der ROSE'schen Methode bestimmt. Dazu wurde das Salz durch längeres Erwärmen mit Natriumkarbonatlösung zersetzt, die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrierte Flüssigkeit mit Essigsäure gerade sauer gemacht, dann mit Natriumkarbonat in geringem Überschufs versetzt und Calciumchlorid hinzugefügt. Mit dem Gemenge von Calciumfluorid und Calciumkarbonat wurde weiter, wie oben bei den Fluorjodaten (S. 68) beschrieben, verfahren.

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Mangans wurde das fein gepulverte Salz mit Chlorwasserstoffsäure und Kaliumjodid in verschlossener Flasche bei gelinder Wärme etwa 1 Stunde stehen gelassen, und dann das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{30}$-norm. Natriumthiosulfat titriert.

I. 0.1526 g Substanz lieferten 0.0470 g Mn_3O_4 = 22.2 % Mn.
Dieselbe Substanz lieferte 0.1088 g K_2SO_4 = 32.0 % K.
0.3269 g Substanz lieferten 0.3049 g $CaFl_2$ = 45.4 % Fl.

II. 0.3295 g Substanz lieferten 0.1004 g Mn_3O_4 = 22.9 % Mn.
Dieselbe Substanz lieferte 0.2332 g K_2SO_4 = 31.8 % K.
0.1642 g Substanz lieferten 0.1536 g $CaFl_2$ = 45.5 % Fl.

	Berechnet für $MnFl_6K_2$:	Gefunden: I.	II.
Mn	= 22.28 %	22.2	22.9 %
Fl	= 46.07 „	45.4	45.5 „
K	= 31.65 „	32.0	31.8 „
	100.00 %	99.6	100.2 %

0.1839 g Salz I verbrauchten zur Bindung des bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumjodid ausgeschiedenen Jods 43.5 ccm $^1/_{30}$-norm. $Na_2S_2O_3$; dies entspricht 15.0 % wirksamem Fluor; für $MnFl_6K_2$ berechnen sich 15.36 % wirksames Fluors. Dieses verhält sich demnach zum Mangan wie 1.96 : 1, das Salz leitet sich also vom Mangantetrafluorid ab.

0.3165 g vom Salz II verbrauchten unter denselben Umständen 75.4 ccm $^1/_{30}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 15.1 % wirksamem Fluor (berechnet 15.36 %). Es verhält sich somit das wirksame Fluor zum Mangan wie 1.91 : 1.

Das Kaliumfluormanganit bildet sehr kleine, goldgelbe, durchsichtige, sechsseitige Täfelchen. Herr Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte, die Krystalle von Herrn H. Zirngiebl messen zu lassen; dieser berichtet darüber wie folgt:

„Krystallsystem: hexagonal hol.

$$a : c = 1 : 1.6414.$$

Die honiggelben Krystalle bestehen aus Pyramide und Basis und sind tafelig nach letzterer. Obwohl sie sehr klein waren, gaben sie doch recht gute Reflexe. Sie zeigen im Konoskop ein einaxiges Bild auf *c* (0001).

Beobachtete Formen: *c* (0001), *p* (10$\bar{1}$1).

	Gemessen:	Berechnet:
$pc = (10\bar{1}1):(0001) =$	*62° 11′	—
$pp = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1) =$	52° 27′	52° 29′

Spaltbarkeit unvollkommen nach *c* (0001).

Doppelbrechung schwach, negativ.

Ätzfiguren auf *c* (0001) zeigen ein Hexagon zweiter Stellung."

Erhitzt man das Salz auf dem Platinblech oder im Reagensröhrchen, so wird es rotbraun, nimmt aber, wenn man nicht zu stark erhitzt hatte, beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Erhitzt man stärker, so verflüchtigt sich, unter dem Einfluſs der Feuchtigkeit der Luft, Fluorwasserstoff und der Rückstand wird violett. Bei sehr starkem Erhitzen im Platinfingertiegel wird es unter fortwährender Abgabe von Flurwasserstoff grauschwarz, und der Rückstand besteht aus einem Gemenge von Manganoxydoxydul und Kaliumfluorid. Dabei konnten Spuren eines aus Kaliumjodid Jod freimachenden Gases nachgewiesen werden.

Wasser zersetzt das Salz unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch in der Siedehitze. Ebenso wirken die Alkalien und die Alkalikar-

bonate, in Lösung geht in diesem Fall Alkalifluorid. Salzsäure löst in der Kälte mit tief dunkelbrauner Farbe; schon bei schwachem Erwärmen der Lösung entwickelt sich Chlor. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte unter Entwickelung von Fluorwasserstoff mit dunkelbrauner Farbe; erwärmt man, so verflüchtigen sich aufser Fluorwasserstoff noch Sauerstoff und Ozon (Jodkaliumstärkepapier wird gebläut), und man erhält eine violette Lösung. (Das Mangantrifluorid-Kaliumfluorid löst sich nach Christensen schon in kalter Schwefelsäure mit amethystvioletter Farbe.) Beim Behandeln des Salzes mit Salpetersäure scheidet sich Mangansuperoxyd ab, und gleichzeitig verflüchtigt sich Fluorwasserstoff; in Lösung geht dabei kein Mangan im Gegensatz zu dem Mangantrifluorid-Kaliumfluorid. Phhosphorsäure löst das Salz mit braunroter Farbe (das Mangantrifluorid-Kaliumfluorid wird davon nach Christensen mit rotvioletter Farbe gelöst). In Eisessig ist das Salz unlöslich; verdünnte Essigsäure bewirkt Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Oxalsäure in wässeriger Lösung wird sogleich zur Kohlensäure oxydiert, Indigolösung entfärbt. Wasserstoffsuperoxyd wird milchig getrübt und rasch tritt Entwickelung von Sauerstoff auf, auch ohne Zusatz von Salzsäure; der Rückstand nimmt eine rötliche Farbe an.

Das Kaliumfluormanganit läfst sich, wie schon erwähnt, aus Fluorwasserstoffsäure (von etwa 40 $^0/_0$) umkrystallisieren. Die verdünnte Lösung ist gelb, die konzentrierte dunkelbraun; ist sie weinrot, so ist ein Teil des Mangans reduziert, wohl infolge einer Verunreinigung der Fluorwasserstoffsäure mit organischer Substanz.

Löst man das durch Zersetzen von Kaliummanganat mit kaltem Wasser dargestellte Mangansuperoxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure, welche mit Rubidiumfluorid versetzt ist, so erhält man das Rubidiumfluormanganit, $MnFl_6Rb_2$. Es bildet wie das Kaliumsalz sehr kleine, gelbe, sechsseitige Täfelchen. Über seine Krystallform teilt uns Herr Dr. H. Zirngiebl das folgende freundlichst mit:

„Krystallsystem: hexagonal hol.

$$a:c = 1:1.6185.$$

Beobachtete Formen: $c(0001)$, $p(10\bar{1}1)$.

Die Krystalle gleichen denen des Kaliumsalzes vollständig.

	Beobachtet:	Berechnet:
$pc = (10\bar{1}1):(0001) =$	*61° 51′	—
$pp = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1) =$	52° 21′	52° 19′

Doppelbrechung schwach, negativ.“

Auch in seinem chemischen Verhalten ist es ein Analogon des Kaliumfluormanganits.

Analyse.

I. 0.1056 g Substanz verbrauchten zur Bindung des bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumjodid ausgeschiedenen Jods 6.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfat = 11.13 % wirksamem Fluor.

II. 0.0574 g Substanz verbrauchten unter denselben Umständen 10.15 ccm $^1/_{20}$-norm. Natriumthiosulfat = 11.18 % wirksamem Fluor.

	Berechnet für $MnFl_6Rb_2$:	Gefunden: I.	II.
Wirksames Fluor	= 11.17 %	11 13	11.18

Auch ein Ammoniumsalz scheint zu existieren, doch erhielten wir es nicht frei von Kalium (in isomorpher Vertretung des Ammoniums). Dagegen liefs sich ein Natriumsalz auf diese Weise nicht darstellen.

Schliefslich sei noch erwähnt, dafs aus den Mutterlaugen der Fluormanganite ein braunviolettes, kurzprismatisches Salz auskrystallisiert, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Die beschriebenen Fluormanganite sind die ersten bis jetzt dargestellten krystallinischen Halogenverbindungen vom vierwertigen Mangan; man kennt zwar durch die Untersuchungen von CHRISTENSEN[1] und FRANKE[2] das Mangantetrachlorid, aber es ist nur in ätherisch-salzsaurer Lösung bei tiefer Temperatur erhalten worden.

Das Kalium(rubidium)fluormanganit gehört zu den bei vielen vierwertigen Elementen auftretenden Verbindungen vom Typus des Kieselfluorkaliums, des Kaliumtellurbromids und des Kaliumplatinchlorids.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] **35**, 67.

[2] *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] **36**, 38.

München, Laboratorium für angew. Chemie (Vorstand Hofrat Professor Dr. HILGER) *der kgl. Universität, 15. Januar 1899.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1899.

Über die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Wismutsäure bezw. Kaliumbismutat.

Von

R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN.

Über das Verhalten der Wismutsäure, bezw. der Bismutate gegen Fluorwasserstoffsäure scheinen bis jetzt keine Untersuchungen ausgeführt worden zu sein. Die Wismutsäure konnte, ähnlich der Arsensäure,[1] der Antimonsäure[1] und der Bleisäure[2] (PbO_4H_4), zur Bildung fluorierter Derivate geneigt sein. Bei den hierüber angestellten Versuchen fanden wir, dafs ein höheres Wismutfluorid in fluorwasserstoffsaurer Lösung existiert, aber wir konnten weder es selbst, noch ein Derivat davon in reinem (krystallisirtem) Zustande isolieren.

Die Darstellung reiner, von Wismuttrioxyd freier, Wismutsäure ist bekanntlich trotz der vielen hierüber ausgeführten Untersuchungen[3] noch immer ziemlich schwierig. Wir bereiteten die Säure nach der von den meisten Autoren angewendeten Methode, nämlich durch Einwirkenlassen von Chlor auf in konzentrierter Kalilauge verteiltes Wismuttrioxyd. Dabei wurden die von P. MUIR[4] angegebenen Mafsregeln eingehalten, weil auf diese Weise auch A. HILGER und VAN SCHERPENBERG[5] reine Wismutsäure darzustellen vermochten. Es gelang uns indessen nicht, auf diesem Wege ein von Trioxyd freies Präparat zu erhalten.

Es wurde nun die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure, einmal auf die mit Salpetersäure vom Alkali befreite Wismutsäure,

---

[1] MARIGNAC, *Am. Chem. Pharm.* **145**, 239.
[2] B. BRAUNER, *Z. anorg. Chem.* (1894) **7**, 1.
[3] Siehe *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) [2] **2**, 1000.
[4] *Journ. Chem. Soc.* (1881) **39**, 22. *Gmelin-Kraut* l. c.
[5] *Mitteil. aus dem Erlanger Pharmaz. Institut* (1889) **2**, 4.

sodann auf das alkalihaltige, durch Waschen mit warmem Wasser von den Chloriden und Chloraten gereinigte Produkt, welches hauptsächlich Kaliummetabismutat darstellt, untersucht.

Übergiefst man **Wismutsäure** bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa 40%iger Fluorwasserstoffsäure, so tritt eine lebhafte Reaktion ein. Es entwickeln sich unter Erwärmung Sauerstoff und Ozon (Jodkaliumstärkepapier wird stark gebläut); das rotbraune Pulver wird ziemlich rasch hellgelb und infolge Überganges in Wismuttrifluorid schliefslich weifs.

Fügt man jedoch auf —10° abgekühlte Fluorwasserstoffsäure zu der Wismutsäure und erhält man das Gemisch während der Dauer der Einwirkung auf dieser Temperatur, so findet nur eine ganz geringe Gasentwickelung statt, und die Wismutsäure behält längere Zeit ihre rotbraune Farbe bei. Allmählich wird sie indessen lockerer und löst sich dann teilweise; etwa nach 2 Stunden ist der Rückstand gelb. Giefst man die Lösung davon ab und trocknet ihn im Vakuum über Ätzkali, so wird er weifs und enthält dann kein Wismut mehr in fünfwertiger Form. Die farblose Lösung besafs stark oxydierende Eigenschaften: Sie machte aus Kaliumjodid Jod, aus Salzsäure Chlor frei, verwandelte Alkohol sogleich in Aldehyd und zerstörte organische Substanz (Filtrierpapier) sehr rasch; durch Spuren einer Manganverbindung färbte sie sich violettrot. Eiskaltes Wasser fällte aus ihr rotbraune Wismutsäure. Wir vermuteten daher, dafs ein höheres Wismutfluorid, etwa Pentafluorid, in der Lösung enthalten sei, und versuchten, es selbst oder ein Doppelsalz davon zu isolieren, was indessen nicht gelang. Läfst man die Lösung im Vakuum über Ätzkali verdunsten, so hinterbleibt ein weifser Rückstand, der nur aus Fluorverbindungen des dreiwertigen Wismuts besteht. Einige Male wurde allerdings am Rande der Platinschale eine rotbraune Ausbildung beobachtet, welche mit Salzsäure Chlor entwickelte; sie war aber frei von Fluor und bestand demnach aus Wismutsäure. Um eventuell ein Doppelsalz zu erhalten, wurde die Lösung mit Kaliumfluorid versetzt und im Vakuum verdunstet; es hinterblieb aber wiederum das Fluorid des dreiwertigen Wismuts.

Fügt man Äther oder Wasser zu der Lösung, so wird fluorfreie Wismutsäure niedergeschlagen. Die Fällung mit **Äther** verläuft folgendermafsen: Beim Durcheinanderrühren der farblosen, fluorwasserstoffsauren Lösung mit eiskaltem Äther entreifst dieser der wässerigen Fluorwasserstoffsäure Fluorwasserstoff,

und es tritt nach mehrmaligem Erneuern des Äthers zuerst eine rotbraune Trübung und dann ein voluminöser Niederschlag auf. Durch Reiben kann dieser zu raschem Absetzen gebracht werden und er wird durch wiederholtes Waschen mit Äther feinpulverig. Der getrocknete rotbraune Körperer erwies sich als frei von Fluor. Eine Bestimmung des Gehaltes des Körpers an Wismutsäure ergab, dafs dieser ebenso grofs war, wie in dem ursprünglichen, zur Lösung benutzten Präparate:

0.1194 g der ursprünglichen Wismutsäure machten aus Kaliumjodid in salzsaurer Lösung eine 6.9 ccm $^1/_{10}$-norm Thiosulfatlösung entsprechende Menge Jod frei = 71.8 % Bi_2O_5.

0.1185 g des aus der fluorwasserstoffsauren Lösung gefällten Körpers verbrauchten unter denselben Umständen 6.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 71.3 % Bi_2O_5.

Giefst man die kalte fluorwasserstoffsaure Lösung in sehr viel kaltes Wasser, so wird die Flüssigkeit tief rotbraun, bleibt aber zunächst durchsichtig. Nach einiger Zeit entsteht jedoch eine flockige Ausscheidung, die sich allmählich feinpulverig absetzt. Auch dieser Körper erwies sich als frei von Fluor, und sein Gehalt an Wismutsäure war nur wenig niedriger als der des ursprünglichen Präparates:

0.1824 g der ursprünglichen Säure machten aus Kaliumjodid in salzsaurer Lösung eine 10.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung entsprechende Menge Jod frei = 72.2 % Bi_2O_5.

0.1356 g des gefällten Körpers verbrauchten unter denselben Umständen 7.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 71.4 % Bi_2O_5.

Die rotbraune Wismutsäure löst sich also in sehr kalter Fluorwasserstoffsäure farblos — vermutlich als Fluorid — auf und läfst sich aus dieser Lösung mit Wasser oder Äther unverändert wieder ausfällen.

Wie die Wismutsäure verhält sich im allgemeinen auch das Kaliumbismutat gegen Fluorwasserstoffsäure, nur wurde bei der Fällung der fluorwasserstoffsauren Lösung mit Äther ein höheres Wismutoxyd mit einem beträchtlichen Gehalte von Alkali und Fluor erhalten, welch letzteres dem Körper im Gegensatz zu dem aus der Lösung der Witmutsäure gefällten durch Waschen mit Äther nicht entzogen werden konnte. Der hell braunrote, pulverförmige Körper konnte entweder ein mit Kaliumfluorid verbundenes Wismutoxyfluorid oder ein Gemenge von Kaliumfluorid mit Wismutsäure sein. Die erstere Annahme wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs der Körper

beim Kochen mit Alkalien oder Alkalikarbonaten seine Farbe verändert und dunkelbraun wird, was bei der Wismutsäure nicht der Fall ist, und ferner dadurch, dafs Wasser, womit man den Körper kocht, Fluorwasserstoff aufnimmt; beides ist am einfachsten als Folge der Zersetzung eines Oxyfluorids zu erklären. Beim Erwärmen des Pulvers mit Schwefelsäure verflüchtigen sich Fluorwasserstoff und Sauerstoff (Ozon), im übrigen verhält es sich wie Wismutsäure. Bei der quantitativen Analyse zeigte es sich, dafs die aus verschiedenen Präparaten dargestellten Oxyfluoride ungleiche Zusammensetzung besafsen und dafs sie namentlich nicht das gesamte Wismut in fünfwertiger Form enthielten. Dies rührt daher, dafs das Ausgangsmaterial mit Wismuttrioxyd in wechselnder Menge verunreinigt war, das sich in der Fluorwasserstoffsäure gleichfalls löste, bei der Fällung mit Äther als Oxyfluorid niedergeschlagen wurde und sich dann dem Oxyfluorid beimengte.

Aus den beschriebenen Erscheinungen kann man schliefsen, dafs das Wismut, aufser mit dem Sauerstoff, auch mit dem Fluor eine Verbindung bildet, in der es mehr als dreiwertig, vermutlich fünfwertig, auftritt.

München, *Laboratorium für angew. Chemie* (Vorstand Hofrat Prof. Dr. HILGER) *der kgl. Universität, 15. Januar 1899.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1899.

Referate 1899.

Über die neuerdings entdeckten Gase und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz, von W. RAMSAY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 3111—3121.)

In dem hochinteressanten, vor der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin gehaltenen Vortrag zeigt Verf., welche Überlegungen das Suchen nach den neuentdeckten Gasen veranlaſst haben. Die merkwürdige Beobachtung Lord RAYLEIGH's, daſs der aus der Atmosphäre gewonnene Stickstoff eine etwas gröſsere Dichte besitzt, als der aus Stickstoffverbindungen dargestellte, hat zur Entdeckung des Argons geführt. Die Suche nach einer Verbindung des Argons hatte die Auffindung des Heliums zur Folge, und die Frage nach dem Atomgewicht des Argons und des Heliums gab den Anlaſs zum Forschen nach weiteren noch unbekannten gasförmigen Elementen. Die Dichte des Argons war gleich 20, die des Heliums gleich 2 gefunden worden; das Verhältnis der spezifischen Wärme $\left(k = \frac{c_p}{c_v}\right)$ hatte sich bei beiden Gasen zu 1.66 ergeben. Hieraus zog man den Schluſs, daſs Argon sowie Helium einatomig seien, daſs ihnen also die Atomgewichte 40 und 4 zukämen. (Nach der Gastheorie muſs bei einatomigen Gasen k ca. 1.667 betragen, während bei Gasen mit zusammengesetzten Molekeln k beträchtlich kleinere Werte hat; vgl. NERNST, II. Aufl., S. 206 f. Ref.). Von vielen Seiten ist gegen jene Schluſsfolgerung Einspruch erhoben worden; Verf. zeigt nun, daſs das periodische System, falls man Argon und Helium mit den Atomgewichten 40 und 4 einordnet, erkennen läſst, daſs ein Element mit dem Atomgewicht ca. 20 noch unbekannt ist. Da die Auffindung eines solchen Elementes durchaus zu gunsten der Ansicht des Verf. sprechen würde, hat derselbe zunächst in uranhaltigen Mineralien, welche das Helium geliefert hatten, sodann in Meteoriten und in Mineralwässern nach dem unbekannten Element geforscht. Nachdem diese Versuche erfolglos geblieben waren, prüfte Verf. gröſsere Mengen von Argon auf einen etwaigen Gehalt eines noch nicht bekannten Gases. Es hatte sich gezeigt, daſs die Dichte des Argons immer etwas

gröfser ausgefallen war, als sie nach der Ansicht des Verf. über die Stellung dieses Elementes im periodischen System, welche ein Atomgewicht von etwa 38 erfordert, betragen sollte. Aus einer Quantität Argon, welches durch Befreien eines Liters flüssiger Luft von O und N erhalten war, liefs sich ein Gas isolieren, welches die Dichte 22.5 zeigte. Dasselbe repräsentiert demnach nicht das gesuchte Element, ist aber doch von grofsem Interesse und soll noch näher untersucht werden. Es wurde als Krypton bezeichnet; besonders bemerkenswert ist, dafs die Wellenlänge der grünen Linie im Spektrum des Kryptons sich auffallend nahe an derjenigen des Nordlichts befindet (5570 statt 5571). — Nunmehr wurde versucht, aus dem leichteren Teil des Argons ein neues Gas zu isolieren. Die zu diesem Zweck unternommenen höchst mühsamen Versuche waren von glänzendem Erfolg gekrönt; es wurde zunächst ein Gas mit der Dichte 14.67 ($k = 1.66$) erhalten, aus welchem sich ferner ein Gas mit der Dichte 9.76 isolieren liefs. Dieses wurde Neon genannt und, da es noch mit Helium verunreinigt war, einer sorgfältigen Reinigung unterworfen. Die Dichte betrug alsdann 10.04—10.19; es stellt demnach dieser Körper thatsächlich das gesuchte Element dar! — Über die anderen Begleiter des Argons in der Luft macht Verf. einige interessante Mitteilungen. Die schwereren Fraktionen der Luft enthalten zunächst ein noch ziemlich rätselhaftes Gas, das Metargon, welches die Eigentümlichkeit besitzt, mit Sauerstoff gemischt unter dem Einflufs des elektrischen Funkens bei Gegenwart von Kalilauge das „Swan-Spektrum", d. h. dasjenige des Kohlenoxyds, zu zeigen. Das schwerste aller erhaltenen Gase, das Xenon, ergab in noch stark verunreinigtem Zustande die Dichte 32.5; möglicherweise entspricht es einem Element vom Atomgewicht 81—83 (Dichte gleich 40.5—41.1), welches im periodischen System gut Platz finden würde. — Zum Schlufs zeigt Verf. noch, dafs das Argon in seinen Eigenschaften durch die Gegenwart aller dieser Gase nicht sonderlich verändert wird; während rohes Argon die Dichte 19.94 zeigte, war die des sorgfältig gereinigten Gases 19.96. Auf die interessanten experimentellen Angaben näher einzugehen, ist leider nicht mögich; es ist leicht begreiflich, dafs bei der Trennung der neuen Elemente grofse Schwierigkeiten zu bekämpfen waren; die Überwindung derselben bedeutet im Verein mit den genialen Erwägungen, welche den Anlafs zum Forschen auf diesem Gebiete gegeben haben, einen Triumph für die Wissenschaft. *Schaum.*

Über weitere Salze der Überchromsäure, von O. F. Wiede (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 3139—3143.)

Während die Salze der Überchromsäure mit fixen Alkalien leicht zersetzlich sind, bilden, wie Verf. früher (*Ber. deutsch. chem. Gcs.* **30**, 1278 und **31**, 516) gezeigt hat, Stickstoffbasen, wie Ammoniumhydroxyd, Pyridin und Anilin, schön krystallisierende und verhältnismäfsig beständige

Verbindungen mit Überchromsäure. In der vorliegenden Mitteilung beschreibt Verf. einige weitere Salze dieser Säure mit Stickstoffbasen, welche durch Zusatz der Basen zu der ätherischen Lösung der Überchromsäure unter Kühlung als krystallinische Niederschläge erhalten würden. Tetramethylammoniumsalz, $CrO_5N(CH_3)_4$, braun-violett, zerfällt allmählich unter Hinterlassung von Bichromat. Beim Erhitzen giebt es Sauerstoff ab; das entstehende Bichromat verbrennt unter Funkensprühen. Trimethylaminsalz (nicht analysierbar), schwarzes Krystallpulver, explodierte bei Zimmertemperatur äufserst heftig im Platintiegel auf der Wage. Chinolinsalz, $CrO_5H.C_9H_7N$; blaue Blättchen; l. in Ä., Bzl.. Chlf., CS_2, Acetessigester; nl. in W., CCl_4, A., Lg. Verpufft beim Erhitzen; Rückstand Cr_2O_3. Piperidinsalz, $CrO_5H.NHC_5H_{10}$; dunkelviolette Krystallmasse; l. nur in W. Zerfällt beim Erhitzen mit hellem Knall.

Schaum.

Die Unterscheidung von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd, von G. Erlwein und Th. Weil. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 3158—3159.)

Die Verf. haben gefunden, dafs das m-Phenylendiamin in alkalischer Lösung durch Ozon in einen roten Farbstoff übergeführt wird, während Sauerstoff auf die alkalische Lösung des Diamins nur langsam, Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure gar nicht farbstoffbildend einwirken. Als Reagenz benutzen die Verf. eine frischbereitete Lösung von 0.1—0.2 g salzsaurem Diamin in 90 ccm Wasser und 10 ccm $5\,^0/_0$iger Natronlauge. 0.08 mg Ozon färben im Verlauf von 5 Sekunden 25 ccm dieser Lösung gelbbraun. Ähnlich wie das m-Phenylendiamin verhalten sich auch das o- und das p-Derivat; doch ist die m-Verbindung ihrer Billigkeit wegen vorzuziehen. Die Versuche werden fortgesetzt. *Schaum.*

Reine Platinmetalle im Handel, von F. Mylius und R. Dietz. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 3187—3193.)

Die Bemühungen der Technik um die Reinigung der Platinmetalle sind, wie die Verf. durch genaue Untersuchungen in der phys.-techn. Reichsanstalt festgestellt haben, von gutem Erfolg gekrönt worden. Untersucht wurden gegossene Stäbe von Platin, Palladium, Iridium und Rhodium, welche die Firma W. C. Heräus in Hanau hergestellt hatte. Platin (D. 21.4) enthält in 5 g keine nachweisbaren Verunreinigungen. Palladium (D. 11.9) ergab einen Gehalt von $0.05\,^0/_0$ Platin. Iridium (D. 22.4) enthält $0.15\,^0/_0$ Platin und eine Spur Ruthenium. Rhodium (D. 12.6) ist sehr umständlich zu reinigen, wurde jedoch — abgesehen von $0.05\,^0/_0$ Platin — in reinem Zustande dargestellt. Über Ruthenium und Osmium bemerken die Verf., dafs ersteres im Knallgasgebläse, letzteres im elektrischen Ofen schmelzbar ist. Die Existenz der flüchtigen Peroxyde dieser Metalle gestattet, dieselben leicht zu reinigen. Als Anhang ist der Mitteilung eine Zusammenstellung charakteristischer Reaktionen für die

einzelnen Metalle der Platingruppe beigefügt, welche keinen genauen Scheidungsprozefs darstellen soll, dem Analytiker aber ermöglicht, sich über die Anwesenheit der einzelnen Metalle zu orientieren. Das Nähere mufs im Original eingesehen werden. *Schaum.*

Über Reduktionsvorgänge in Gegenwart von Palladium, von N. Zelinsky. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 3203—3205.)

Verf. überzieht durch Schwefelsäure blank gemachtes feinkörniges Zink in einer angesäuerten Palladiumchlorürlösung mit Palladiummohr. Das so erhaltene Zink-Palladium wird zum Teil mit Alkohol bedeckt, alsdann tropfenweise konz. HCl zugegeben. Sobald das Palladiummohr mit Wasserstoff gesättigt ist und Wasserstoff gasförmig zu entweichen beginnt, werden abwechselnd kleine Mengen der zu reduzierenden Substanz und konz. HCl zugegeben. Auf diese Weise haben sich Bromide und Jodide cyklischer Alkohole reduzieren lassen, auf welche sich keine andere Reduktionsmethode mit Erfolg anwenden liefs. *Schaum.*

Über das Wismutoxydul, von R. Schneider. (*Journ. pr. Chem.* **58**, 562—576.)

Vor 45 Jahren hat Verf. durch Reduktion von Wismutsalzen mittels Zinnchlorür ein grauschwarzes Pulver hergestellt, welches er auf Grund der analytischen Ergebnisse etc. als Wismutoxydul angesprochen hat. Später hat H. Schiff die Angaben des Verf. bestätigt. Vor kurzem haben Vanino und Treubert (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 1113—1118 und 2267—2572) den Beweis zu erbringen gesucht, dafs das Wismutoxydul des Verf. ein Gemisch von Wismutoxyd und metallischem Wismut sei. Verf. weist diese Behauptung zurück, indem er darauf hinweist, dafs Vanino und Treubert seiner Vorschrift, bei der Reduktion einen Überschufs von Zinnchlorür auszuschliefsen, zuwidergehandelt haben, indem sie bei einem Versuch 3 Mol. $SnCl_2$ auf 1 Mol. Bi_2O_3 anwandten, bei einem anderen die Wismutsalzlösung langsam zu der alkalischen Zinnchlorürlösung zufliefsen liefsen. Bei einem Überschufs von Zinnchlorür mufs aber, wie Verf. selbst in seinen älteren Arbeiten ausgeführt hat, Reduktion zu metallischem Wismut eintreten. Die Versuche von Vanino und Treubert vermögen also die Angaben des Verf. keineswegs zu widerlegen. *Schaum.*

Über Konzentrationsketten mit unangreifbaren Elektroden, von Karl Schaum. (*Zeitschr. Elektrochem.* **5**, 316—319.)

Bildet man aus zwei unangreifbaren Elektroden (Platin) ein Element, dessen eine Elektrode von *a* Grammionen eines mehrwertigen Ions und *b* Grammionen des durch Reduktion aus diesem entstehenden Ions mit geringerer Wertigkeit umspült wird, während auf der anderen Seite diese Ionen mit den Konzentrationen *a'* und *b'* vorhanden sind, so ergiebt sich

aus der Betrachtung des osmotischen Vorganges beim Durchgang der Elektrizitätsmenge ε_0 die elektromotorische Kraft des Elementes

$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon_0} nl \frac{c_i . c_0'}{c_i' . c_0},$$

worin n die Ladungsdifferenz zwischen den Oxyd- und Oxydulionen, c_i und c_i' die Konzentration der Oxyd-, c_0 und c_0' die Konzentration der Oxydulionen bezeichnen. Messungen an Ketten aus Ferri- und Ferrocyankalium ergaben gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und nach dieser Formel berechneten Werten. *Schaum.*

Über ein neues Quecksilbervoltameter, von L. Gurwitsch. (*Zeitschr. Elektrochem.* **5**, 319—322.)

Verf. beschreibt ein Voltameter, welches mit Genauigkeit und Einfachheit der Handhabung die Anwendbarkeit zum Messen von Strömen verschiedenster Stärke verbindet. Ein solcher Apparat mufs sowohl im Haupt- als im Nebenschlufs angewandt werden können; dies erfordert, dafs der Widerstand des Apparates unter allen Umständen konstant bleibt, demnach die Oberflächengröfsen und der Elektrodenabstand unveränderlich sind. Das vom Verf. konstruierte Quecksilbervoltameter genügt diesen Anforderungen; die abgeschiedene Quecksilbermenge wird nicht dem Gewicht, sondern dem Volumen nach bestimmt. Konzentrationsänderungen während der Elektrolyse werden durch langsames Rühren ausgeglichen. Widerstandsänderungen der Lösung infolge von Temperaturschwankungen (Temperaturkoëffizient positiv) werden durch Vorschalten eines Metallwiderstandes (Temperaturkoëffizient negativ) von geeigneter Länge ausgeglichen. Vergleichende Versuche mit Silber- und Kupfervoltametern zeigten, dafs das Voltameter des Verf. Fehler von höchstens 0.3 $^0/_0$ ergiebt. *Schaum.*

Über einen neuen Akkumulator, von H. Bornträger. (*Zeitschr. Elektrochem.* **5**, 324.)

Verf. stellt auf elektrochemischem Wege aus Bleiglätte und Mennige resp. Bleikarbonat mit Hinzunahme von Säuren einen feinverteilten Bleischwamm her, welcher zu Platten geprefst wird, indem der Druck auf den Rändern der Platte und den inneren Carrés 100 Atmosphären, auf den übrigen Feldern dagegen nur 5—10 Atmosphären beträgt. Der Rahmen besteht alsdann aus sehr dichtem, gut leitendem Blei, die Felder aus sehr porösem, aber festem Bleischwamm. Zur Erzeugung von positiven Platten werden die nötigen Platten mittels Bleielektroden durch den Strom umgewandelt und enthalten das Superoxyd in sehr feiner Verteilung, besitzen aber sehr gutes Leitungsvermögen. Nach Versuchen des Verf. haben die geprefsten Platten fast die doppelte Kapazität als ungeprefste.

Schaum.

Über die Entfernung des Bleisulfates und Aufarbeitung der Bleirückstände in Akkumulatoren-Fabriken, von H. BORNTRÄGER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **5**, 325.)

Zur Aufarbeitung des Bleisulfates aus Akkumulatoren empfiehlt Verf. Ausfällen des Bleis durch Zink in salzsaurer Lösung und Umsetzung des Zinksulfates mit Baryumchlorid, da auf diese Weise lauter brauchbare Produkte (Pb, $ZnCl_2$, $BaSO_4$) erhalten werden. *Schaum.*

Verhalten des Berlinerblaus zu Lösungsmitteln bei Gegenwart von Fett, von W. FRESENIUS und L. GRÜNHUT. (*Zeitschr. analyt. Chem.* **38,** 31—33.)

Die Verf. machen auf die für Untersuchungen von blauen Durchschreibpapieren wichtige Erscheinung aufmerksam, daſs Berlinerblau bei Gegenwart von Öl oder Ölsäure mit wasserfreiem Äther oder Chloroform (nicht mit Petroläther) eine intensiv blaue Lösung giebt. *Schaum.*

Über die Zuverlässigkeit der BÖTTCHER'schen Methode zur Untersuchung der Thomasmehle auf citratlösliche Phosphorsäure, von M. PASSON. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1899**, 3.)

Über die Absorption kleiner Mengen von Kohlendioxyd, welche in groſsen Gasvolumen enthalten sind, von F. MARBOUTIN, A. PECAUL und M. BOUSSY. (*Bull. Soc. Chim.* [1899] [3] **21**, 3—5.

Völlige Befreiung der atmosphärischen Luft von Kohlendioxyd erreichten die Verf. auf folgendem Wege. Die Luft trat in kleinen Blasen von 0.3 cm Durchmesser in ein 80 cm langes und 1.1 cm weites, fast horizontal liegendes Rohr ein, welches mit 2 $^0/_0$iger Kalilauge gefüllt war. Die Luftzufuhr wurde so geregelt, daſs jede Blase 15—20 Sekunden mit der Flüssigkeit in Berührung blieb; im Verlauf von einer Stunde gingen ca. 4 Liter Luft durch das Rohr. Ein zweites, gleiches Absorptionsrohr wurde hinter das erste gelegt; es ergab sich, daſs in diesem zweiten Rohr keine Absorption von Kohlendioxyd mehr stattgefunden hatte, selbst nicht nach dem Durchgang von 200 Litern Luft, daſs also im ersten Rohr bereits die Luft völlig vom Kohlendioxyd befreit wurde. Quantitative Bestimmungen, welche in mehreren Tabellen zusammengestellt sind, ergaben einen Gehalt von durchschnittlich 0.031 Liter Kohlendioxyd in 100 Litern Luft. An Stelle der Kalilauge kann auch Baryumhydroxydlösung angewandt werden. *Schaum.*

Die Bedeutung der Ionisation für die Giftwirkung der Metallsalze; Kupfersulfat und Penicillium glaucum, von L. MAILLARD. (*Bull. Soc. Chim.* [1899] [3] **21**, 26—29.)

Die Untersuchungen von PAUL und KRÖNIG (*Zeitschr. phys. Chem.* **21**, 414) haben den Beweis erbracht, daſs die Giftwirkung einer Salzlösung nicht sowohl von dem absoluten Gehalt an Salz, sondern von der Konzentration der Ionen abhängig ist. Verf. hat gefunden, daſs in einer Lösung



von Kupfersulfat und Ammoniumsulfat, welche Albumin enthielt, innerhalb einiger Wochen reichliche Mengen von Penicillium glaucum auftraten. Da man gewöhnlich Kupfersulfat als Gift für niedere Pilze ansieht, vermutet Verf. dass im vorliegenden Fall der Zusatz von Ammoniumsulfat infolge der durch Vermehrung der SO_4-Ionen erfolgten Verminderung an Cu-Ionen die Lebensfähigkeit des Penicillium begünstigt habe. Verf. stellte Nährflüssigkeiten von wechselndem Gehalt an Kupfer- und Ammonsulfat her und fand seine Vermutung, dafs sich innerhalb einer bestimmten Zeit umsomehr Penicillium bildet, je geringer der Gehalt an Cu-Ionen war, bestätigt. Um die nicht wahrscheinliche Annahme, dafs das Ammonsalz als Nährstoff wirke, zu widerlegen, will Verf. bei späteren Untersuchungen Natriumsulfat verwenden. *Schaum.*

Über die spezifischen Gewichte der flüssigen Luft und einiger anderer flüssiger Gase, von A. LADENBURG und C. KRÜGEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32,** 46—49.)

Die Verf. bestimmten das spez. Gewicht der flüssigen Luft durch Feststellung der Gewichtsabnahme von Glasstäben, deren spez. Gewicht genau ermittelt war, mit Hilfe der MOHR'schen Wage. Gleichzeitig wurde der Gehalt der flüssigen Luft an Sauerstoff nach einem von LADENBURG modifizierten BUNSEN'schen Verfahren festgestellt. Es wurden 3 Bestimmungen ausgeführt: die erste mit möglichst frischer, eben kondensierter flüssiger Luft, die zweite mit flüssiger Luft, welche einige Zeit, die dritte mit flüssiger Luft, welche 3 Tage gestanden hatte, sodafs also der Stickstoff abgedunstet war. Folgende Zahlen wurden erhalten:

	Spez. Gewicht	Sauerstoffgehalt
I.	0.9951	53.83 %
II.	1.029	64.2 „
III.	1.112	93.6 „

Aus den Zahlen geht hervor, dafs flüssige Luft leichter ist als Wasser, ferner dafs die sauerstoffärmste flüssige Luft über 50 % enthält und dafs der Luftrückstand, der aus ziemlich reinem Sauerstoff besteht, schwerer ist, als der ganz reine flüssige Sauerstoff, dessen spez. Gewicht zu 1.105 bis 1.108 ermittelt wurde.

Auch die Gasdichte dieses Rückstandes ist höher, als die des Sauerstoffes, 1.125 gegenüber 1.1056. Verf. erklärt dies durch die Anwesenheit von Kohlendioxyd (oder von Krypton?).

Aus den angeführten Zahlen berechnet Verf. die Dichte der vorläufig nicht darstellbaren eigentlichen flüssigen Luft mit 20.9 % Sauerstoff zu 0.87—0.90. Stickstoff würde (graphisch extrapoliert) ein spez. Gewicht von etwa 0.84 haben, was der OLSZEWSKI'schen Zahl 0.85 sehr nahe kommt. — Nach der gleichen Methode wurde das spez. Gewicht von flüssigem Äthylen zu 0.6586 beim Fp. —169°, und zu 0.5710 beim Kp. —105.4° bestimmt. — Analoge Versuche am Methan sollen noch ausgeführt werden. *Schaum.*

Die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens, von S. AVERY und B. DALES. (*Ber. deutsch. chem. Ges* **32**, 64—68.)

Die Verf. haben festzustellen gesucht, welchen Einfluſs Beimengungen auf die elektrolytische Bestimmung des Eisens haben. Es zeigte sich, daſs der Eisenniederschlag vornehmlich durch Kohlenstoff verunreinigt ist, dessen quantitative Bestimmung durch Verbrennung geschah. Drei Methoden der elektrolytischen Eisenbestimmung wurden angewandt und waren die Resultate folgende: 1. Bei der Bestimmung des Eisens in Ammonoxalatlösung (PARODI und MASCAZZINI; CLASSEN) enthielt der Eisenniederschlag 0.15—0.5 % Kohlenstoff. 2. Bei der Bestimmung in citronensaurer Lösung (SMITH) enthielt der Niederschlag 1.2—5 %. 3. Bei der Bestimmung in Ammonmetaphosphatlösung (MOORE) zeigte der Niederschlag 0.2—0.5 % Verunreinigungen, welche auſser Kohlenstoff auch Phosphor enthielten. Die MOORE'sche Methode giebt nach Verf. gleichmäſsigere Resultate als die beiden anderen, auch ist weniger Gefahr vorhanden, daſs sich Eisenoxydulverbindungen abscheiden. *Schaum.*

Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums, von R. DIETZ. II. Studien über die Löslichkeit der Salze. Aus der phys.-techn. Reichsanstalt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 90—96.)

Da die bisher ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen der Chloride des Zn und des Cd nur selten Rücksicht auf den Krystallwassergehalt des Bodenkörpers genommen haben, hat Verf. eine groſse Anzahl von Löslichkeitsbestimmungen der darstellbaren Hydrate jener Metalle ausgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind graphisch sowie tabellarisch dargestellt. Im folgenden sind die Umwandlungspunkte benachbarter Phasen angegeben.

Salz	U.-P.
$ZnCl_2 + 3H_2O$	
	$-5°$
$ZnCl_2 + 2^1/_2H_2O$	
	$+7°$
$ZnCl_2 + 2H_2O$	
	$+13°$
$ZnCl_2 + 1^1/_2H_2O$	
	$+19°$
$ZnCl_2 + 1H_2O$	
	$+23°$
$ZnCl_2$ Anhydr.	
$ZnJ_2 + 2H_2O$	
	$\pm 0°$
ZnJ_2 Anhydr.	

Salz	U.-P.
$ZnBr_2 + 3H_2O$	
	$-8°$
$ZnBr_2 + 2H_2O$	
	$+35°$
ZnBr Anhydr.	
$CdCl_2 + 4H_2O$	
	$-5°$
$CdCl_2 + 2^1/_2H_2O$	
	$+34°$
$CdCl_2 + 1H_2O$	
$CdBr_2 + 4H_2O$	
	$+36°$
$CdBr_2 + H_2O$	

Schaum.

Die Löslichkeit einiger Metallnitrate, von R. FUNK. III. Studien über die Löslichkeit der Salze. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 96—106.)

Verf. hat Löslichkeitsbestimmungen an einer groſsen Anzahl von Nitraten ausgeführt. Die Ergebnisse sind graphisch und tabellarisch dar-

gestellt. Von Einzelheiten sei erwähnt, daſs die Kurve des $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ einen rückläufigen Ast hat, d. h. es lassen sich gesättigte Lösungen herstellen, welche weniger Wasser enthalten als der Bodenkörper und welche als Lösungen des letzteren in der wasserfreien Substanz aufgefaſst werden können. Das gleiche ist beim $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$ der Fall. Alle untersuchten Metallnitrate (d. h. die von Mg, Zn, Cd, Cu, Fe, Co, Ni und Mn) bilden ein Hydrat mit $9H_2O$; ebenso alle, auſser demjenigen des Cd, ein Hydrat mit $6H_2O$. Auſser der Löslichkeit wurden noch die Gefrierpunktskurven ermittelt. Im folgenden sind die Umwandlungspunkte benachbarter Phasen angegeben.

Salz	U.-P.	Salz	U.-P.
$Mg(NO_3)_2 + 9H_2O$	-18^0	$Fe(NO_3)_2 + 9H_2O$	-12^0
$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$		$Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$	
$Zn(NO_3)_2 + 9H_2O$	-18^0	$Ni(NO_3)_2 + 9H_2O$	-16^0
$Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$	$+36^0$	$Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$	$+55^0$
$Zn(NO_3)_2 + 3H_2O$		$Ni(NO_3)_2 + 3H_2O$	
$Cd(NO_3)_2 + 9H_2O$	$+1^0$	$Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$	$+25^0$
$Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$		$Mn(NO_3)_2 + 3H_2O$	
$Cu(NO_3)_2 + 9H_2O$	-20^0	$Co(NO_3)_2 + 9H_2O$	-22^0
$Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$	$+24.5^0$	$Co(NO_3)_2 + 6H_2O$	$+55^0$
$Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$		$Co(NO_3)_2 + 3H_2O$	

Schaum.

Das Zinnbromid als Lösungsmittel bei kryoskopischen Bestimmungen, von F. Gabelli. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 253—261. Ferrara.)

Abgesehen vom Wasser sind in der Kryoskopie bisher nur ganz wenige anorganische Lösungsmittel, und auch diese nur in vereinzelten Fällen, angewandt werden; es sind dies der Phosphor, gewisse niedrigschmelzende Metalle, das Monochlorjod, das Stickstofftetroxyd, das Schwefelsäuremonohydrat, das Glaubersalz und das Hexahydrat des Magnesiumchlorids. Ferner hat Raoult einzelne Bestimmungen mit Zinnbromid als Lösungsmittel ausgeführt. Verf. sucht durch näheres Studium das kryoskopische Verhalten dieses Körpers festzustellen, ob derselbe einer allgemeineren Anwendung fähig sei. Das von Kahlbaum bezogene Produkt schmolz nach einmaliger Krystallisation bei 29.45^0 und erwies sich in diesem Zustand als genügend rein. Da das Zinnbromid Wasser anzieht, arbeitete Verf. zunächst in einem Strom trockner Luft, doch ergab sich, daſs auch ohne diese Vorsichtsmaſsregel genaue Resultate erhalten wurden. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung wurde zu 280 bestimmt. Es zeigte sich, daſs von organischen Substanzen vornehmlich nur Halogenderivate ohne Reaktion in Zinnbromid gelöst werden können; während Äthylenchlorid, Äthylenbromid, Tetrachlorkohlenstoff und Bromoform mit guter Übereinstimmung die angeführte Konstante ergeben, wurden bei Anwendung von Benzol und Acetophenon zu niedrige Werte erhalten.

Brom und Jod lösen sich leicht in Zinnbromid und zeigen in diesem Lösungsmittel das den Formeln Br_2 und J_2 entsprechende Molekulargewicht. Zinnchlorid und Zinnjodid geben mit Zinnbromid keine festen Lösungen, vielmehr wurden die Molekulargewichte zu klein befunden, was beim Zinnchlorid wohl auf einem geringen Wassergehalt beruht. Essigsäure, Buttersäure und Methylalkohol zeigen in Zinnbromid Assoziation. Die sehr beträchtliche molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Zinnbromids gestattet selbst bei Anwendung eines Zehntelgrad-Thermometers recht genaue Bestimmungen. *Schaum.*

Untersuchungen über das Quecksilbercyanid, von L. Prussia. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 113—122. Parma.)

Das Quecksilbercyanid verbindet sich leicht mit dem Oxyd sowie mit den Salzen des Quecksilbers. Durch Behandeln äquimolekularer Gemische der Komponenten mit Wasser (bei der $HgBr_2$-Verbindung mit Alkohol) und langsames Verdunstenlassen der Lösungen stellt Verf. die Verbindungen $Hg(CN)_2.HgCl_2$, $Hg(CN)_2.HgBr_2$, $Hg(CN)_2Hg.(NO_3)_2$ und $Hg(CN)_2.Hg(C_2H_3O)_2$ her. Aufser der $HgBr_2$-Verbingung sind alle in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung der $Hg(NO_3)_2$-Verbindung soll beim Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung metallisches Quecksilber abscheiden, diejenige der $Hg(C_2H_3O)_2$-verbindung mit Natriumhydroxyd einen Niederschlag von cyansaurem Quecksilber geben.

Da das $Hg(CN)_2$ durch Alkalien nicht gefällt wird, vermutet Verf., dafs dasselbe kein Elektrolyt sei und findet seine Vermutung dadurch bestätigt, dafs wässerige Lösungen dieses Körpers kein elektrisches Leitungsvermögen besitzen und normale Gefrierpunktserniedrigung zeigen. (Dafs das $Hg(CN)_2$ keine elektrolytische Dissoziation zeigt, ist übrigens bekannt: $Hg(CN)_2$ sind z. B. in Ostwald's *Analytische Chem.* (2. Aufl.) S. 160 als Typus einer durch das Fehlen der elektrolytischen Dissoziation reaktionsunfähig gemachten Verbindung angeführt; es besitzt auch, wie Paul und Krönig in *Zeitschr. phys. Chem.*, 21, 414 gezeigt haben, keine erhebliche Giftwirkung. Ref.)

Hinsichtlich des toxikologischen Nachweises des $Hg(CN)_2$ führt Verf. an, dafs die bisweilen aufgestellte Behauptung, diese Verbindung gäbe mit Kaliumhydroxyd und Ferro-Ferrisulfat nach den Ansäuren Berlinerblau, unrichtig ist; diese Reaktion tritt nur ein, wenn das Kaliumhydroxyd Halogensalz enthält; alsdann erfolgt eine Bildung von Kaliumcyanid und Halogenquecksilber. Diese Reaktion wird vom Verf. zur quantitativen Bestimmung des $Hg(CN)_2$ verwandt, indem nach erfolgter Umsetzung entsprechend der Gleichung $Hg(CN)_2 + 2NaCl = HgCl_2 + 2NaCN$ durch Weinsäure der Cyanwasserstoff ausgetrieben und in ammoniakalischer Silbernitratlösung aufgefangen wird. Apparat und Arbeitsmethode werden eingehend beschrieben, die Resultate sind befriedigend. Nach Ansicht des Ref. präsentieren die vom Verf. beschriebenen Doppelsalze komplexe Ver-

[illegible] wurde die Reaktion zwischen $Hg(CN)_2$ und NaCl durch [illegible] des Natriumsalzes der Quecksilbercyanwasserstoffsäure, deren [illegible] im Sinne des Schemas $Hg(Cn'')_2Cl_2 \rightleftarrows HgCnCl + Cn' + Cl'$) [illegible] zu deuten sein. *Schaum.*

[illegible]ungen über Trinkwässer, welche Bleiröhren durchflossen [illegible] von U. Antony. III. Mitteilung. (*Gazz. Chim.* [1898] [illegible]—139.)

[illegible] die Mengen von Blei bestimmt, welche destilliertes Wasser [illegible]nannte Salzlösungen beim Durchfließen durch Bleiröhren [illegible]er Mitwirkung von Luft, oder bei Abwesenheit derselben [illegible] Ergebnisse der Untersuchung sind in einer Tabelle zu-[illegible]. *Schaum.*

[illegible]ung von Schwefligsäureanhydrid auf Rutheniumsulfat, von [illegible] Antony und A. Lucchesi. (*Gazz. Chim.* [1898] **2.** 139—142.)

[illegible] der Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid auf eine Lösung [illegible]sulfat erhielten Verf. ein Produkt, welches kein Sulfit dar-[illegible] sondern als Dithionat, entsprechend der Formel RuS_2O_6 [illegible] werden muss. Dasselbe ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. [illegible]lassen einer wässerigen Lösung bildet es eine dunkel-[illegible] Krystallmasse. Das Rutheniumdithionat verliert beim [illegible] Stickstoff- oder Kohlendioxydstrom bei [illegible] SO_2; bei starkem [illegible] es auch noch SO_3 ab und hinterlässt das Oxyd. Beim [illegible] mit Cl, Br, Königswasser, $KClO_3 + HCl$, warmer $KMnO_4$-Lösung, [illegible] HNO_3 im Einschlussrohr giebt es [illegible] und H_2SO_4. Beim [illegible] $KMnO_4$-Lösung bildet es — wie am Geruch erkenntlich — [illegible]. Verf. will die beschriebene Reaktion von SO_2 auf [illegible] Sulfate der Platingruppe, sowie in anderen Gruppen weiter [illegible]. *Schaum.*

Über die Methode von Reynoso zur Analyse von Phosphaten, von [illegible] **2.** [illegible]

Nach der Methode [illegible] Reynoso wird die Trennung der Phosphorsäure von [illegible] in der Weise ausgeführt, [illegible] starker Salpetersäure [illegible] Nitrate [illegible] einfachen [illegible] Mengen [illegible]

Lösung, wodurch die Prüfung auf Al erschwert wird. Die Verf. haben diese Misstände auf foigende Weise beseitigt. Ein Teil des Phosphate enthaltenden NH_4OH-Niederschlages wird in verdünnter HNO_3 gelöst; mit dieser Lösung prüft man auf Fe (mit $K_4Fe(CN)_6$), auf Mn (mit PbO_2 und HNO_3) und auf Cr (durch Oxydation zu CrO_3, mittels $KMnO_4$) Der gröfste Teil des NH_4OH-Niederschlages wird zwischen Filtrierpapier getrocknet und nach dem Verfahren von REYNOSO behandelt, dabei aber eine HNO_3 von 77 % ($d = 1.427$) angewandt, weil eine solche, wie Verf. gefunden haben, das Sn nur in unlösliche Metazinnsäure überführt; eine stärkere Säure greift das Filter zu sehr an. Der unlösliche Rückstand wird abfiltrit, das Filtrat mit NH_3 übersättigt und zum Sieden erhitzt. Den entstehenden Niederschlag prüft man in bekannter Weise auf Al; das Filtat enthält die alkalischen Erden. — Das unlösliche Produkt, welches durch die Einwirkung von HNO_3 auf Phosphate bei Gegenwart von Sn entsteht, enthält nach den Untersuchungen der Verf. eine Phosphorzinnsäure, über welche weitere Mitteilungen in Aussicht gestellt werden. Ferner wird ein Ferrimetastannat beschrieben, welches bei der Einwirkung von HNO_3 auf Sn und Eisensalze bei Abwesenheit von Phosphorsäure entsteht.

Schaum.

Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente, von O. REBUFFAT. (*Gazz. Chim.* [1898] **2**, 209—247.)

In der ausgedehnten Abhandlung bespricht Verf. zunächst ältere Arbeiten über den nämliehen Gegenstand, sodann die Konstitution der hydraulischen Cemente und schliefslich den Chemismus der Erhärtung.

Schaum.

Über das Molekulargewicht einiger anorganischer Salze, von N. CASTORO. (*Gazz. Chim.* [1898] **2**, 317—322.)

MIOLATI hat gefunden, dafs geschmolzenes Urethan eine ganze Reihe anorganischer Salze aufzulösen vermag. Verf. sucht mit Hilfe dieses Lösungsmittels, dessen Fp. bei ca. 49° liegt und dessen molekulare Gefrierpunktserniedrigung von EYCKMANN zu 49.6 bestimmt wurde, das Molekulargewicht anorganischer Salze zu ermitteln. Die Versuchsergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

Salz:	Molekulargewicht: Gefunden:				Berechnet:
$HgCl_2$	268.5	271.8	272.3		271.3
$AgNO_3$	173.6				170.0
$CoCl_2$	256.4	253.8	261.3		130
$CuCl_2$	271.1	276.1	263.7		134.3
$CdCl_2$	183.1				182.7
$ZnCl_2$	138.7				136.3
$SnCl_2$	185.8	181.5	183.4	182.9	189
$MnCl_2$	131.3	137.6	140.5	141.2	126

Während also $HgCl_2$, $AgNO_3$ $CdCl_2$, $ZnCl_2$ und $SnCl_2$ das der üblichen Formel entsprechende Molekulargewicht zeigen, wurde für $MnCl_2$ ein zu hohes und mit steigender Konzentration zunehmendes Molekulargewicht gefunden; $CoCl_2$ und $CuCl_2$ ergaben sogar Zahlen, welche für die Formeln Co_2Cl_4 und Cu_2Cl_4 sprechen. Nach Ansicht des Verf. sind diese Abweichungen durch Assoziation zu erklären; dafür spricht das Verhalten $MnCl_2$, sowie die Thatsache, dafs WERNER für $CoCl_2$ in siedendem Piperidin einen Wert von 145 anstatt 129 und für $CuCl_2$ in siedendem Pyridin den normalen Wert gefunden hat. Bei diesen höheren Temperaturen soll nach Ansicht des Verf. die Assoziation gleich Null sein. Die Annahme, dafs gewissen Salzen infolge von Bindungen zwischen Metallatomen nicht die üblichen, sondern verdoppelte Molekularformeln zu kommen, verwirft Verf., da keine Thatsache zu Gunsten dieser Annahme und das kryoskopische, ebullioskopische und elektrolytische Verhalten der wässerigen Lösungen dagegen spräche. Ref. mufs bemerken, dafs die inzwischen veröffentlichten Untersuchungen von BOSE und von OGG (*Zeitschr. Elektrochemie* **5**, 153—177, resp. 285—311) die Existenz von Doppelmetallionen, wie Cu—Cu und Hg—Hg erwiesen haben. Es erscheint demnach fraglich, ob die vom Verf. gefundenen Abweichungen von der üblichen Molekularform nicht sowohl durch eine assoziierende Kraft des Lösungsmittels, als vielmehr durch thatsächliche Existenz von zweimetalligen Molekülen eventuell (wie beim $MnCl_2$ etc.) im Gleichgewichtszustand mit ihrem einmetalligen Dissoziationsprodukt zu erklären sind. *Schaum.*

Über Platinäthylseleninverbindungen, von J. PETRÉN. (Dissertation [Lund 1898] 96 Seiten.)

I. **Einleitung.** II. **Platinäthylseleninverbindungen.** Werden zu einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Kaliumplatinachlorür 2 Mol. Äthylselenid gegeben, so wird sofort ein gelblich-rotes Öl ausgeschieden und nachdem man 1—2 Minuten geschüttelt hat, wird die Lösung fast entfärbt und das Öl in eine feste, gelbe Masse verwandelt. Letztere wird mit Äther behandelt, wobei der Hauptteil gelöst wird. Aus der Ätherlösung scheiden sich grofse, rötlich-gelbe, prismatische Krystalle ab, die bei 55° schmelzen. Der in Äther unlösliche Anteil wird leicht von Chloroform aufgenommen und aus letzterem erhält man beim Verdampfen kleine, schwefelgelbe, tafelförmige Krystalle, die bei 73° schmelzen. Beide Körper haben die Zusammensetzung $Pt(SeAe_2)_2Cl_2O$ (mit Ae bezeichnen wir das Radikal Äthyl). Genau wie bei den entsprechenden Äthylsulfid- und Ammoniakverbindungen treten also zwei isomere Formen, α und β, auf (BLOMSTRAND, *Journ. pr. Chem.* [2] **27**, 161). Verf. bespricht zuerst seine Versuche, die Konstitution dieser Isomeren aufzuklären und bemüht sich insbesondere, die Frage zu beantworten, welcher der zwei Verbindungen eine symmetrische und welcher eine unsymmetrische Konstitution zu erteilen sei (sowohl die BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'sche wie die WERNER'sche

Theorie läfst ja bei analogen Verbindungen eine symmetrische und eine unsymmetrische Form voraussehen). Das Verhältnis der zwei Verbindungen ist sehr merkwürdig, denn sie lassen bei der Mehrzahl der in Betracht gezogenen Reaktionen nur sehr kleine Unterschiede zu Tage kommen. So reagieren sie mit Silbernitrat, Silbersulfat und Jodkalium wesentlich in derselben Weise. Nur beim Bromkalium wurde ein sicherer Unterschied beobachtet. Die α-Verbindung giebt, auch mit überschüssigem Bromkalium, nur ein Chlorobromid. Die β-Verbindung giebt mit 1 Mol. Bromkalium dasselbe Chlorobromid wie die α-Verbindung, mit überschüssigem Bromkalium dagegen ein Dibromid. Demzufolge spricht Verf. die α-Verbindung als symmetrisch, die β-Verbindung dagegen als unsymmetrisch an. Letztere ist die unbeständigere; sie geht in Lösung allmählich, beim Schmelzen sofort in die α-Verbindung über. Eine Wahl zwischen den Blomstrand-Jörgensen'schen und den Werner'schen Formeln wird nicht getroffen. A. Verbindungen des zweiwertigen Platins. (Platoverbindungen.) 1. α-Verbindungen. Chlorid (Formel s. oben). In organischen Lösungsmitteln leicht löslich, Schmelzpunkt 55°. Molekulargewicht nach der Gefrierpunktsmethode 593 bezw. 540. Durch alkoholisches Kali wird das Chlorid nicht angegriffen. — Chlorbromid, $Pt(SeAe_2)_2ClBr$. Darstellung s. oben. Rote, monosymmetrische Krystalle (wenn im folgenden das Krystallsystem erwähnt wird, so bedeutet das, dafs im Original eine vollständige krystallographische Messung sich befindet). Schmelzpunkt 65°. — Chlorjodid. Aus dem Chlorid mit 1 Mol. Jodkalium.. Tiefrot. Schmelzpunkt 37°. — Chloronitrat. Aus dem Chloride und 1 Mol. alkoholischem Silbernitrat. Ziemlich unbeständig. — Bromid, $Pt(SeAe_2)_2Br_2$. Aus dem α-Nitrat mit Bromkalium oder aus Kaliumplatinbromür und Äthylselenid, bei deren Vermischen es sofort ausfällt. Dasselbe Bromid wird aus dem β-Chloride mit überschüssigem Bromkalium erhalten. In Alkohol ziemlich schwer löslich, in Äther und Chloroform dagegen leicht löslich. Rotgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 75°. Molekulargewicht gefunden 638 statt 629. — Bromjodid. Aus der Lösung des Bromids mit Jodkalium gefällt. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 67°. — Jodid. Am besten aus dem Chlorid oder Bromid mit Jodkalium. Schwerer löslich. Rot, monosymmetrisch. 2. β-Verbindungen. Bildung s. oben; auch durch Behandeln von α-Chlorid mit Äthylselenid, wodurch vorübergehend wahrscheinlich $Pt(SeAe_2)_4Cl_2$ entsteht, das aber bald wieder in Äthylselenid und β-Chlorid zerfällt. In Äther fast unlöslich, in Chloroform leicht löslich. Schwefelgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 73°. — Sulfat. Aus dem Chlorid und Silbersulfat. — Nitrat. Aus dem Chlorid und Silbernitrat. Hellgelb, deliquescen. Schmelzpunkt 54°. Giebt mit Chlorkalium β-Chlorid. — Nitrit. Aus Nitrat oder Sulfat und Kaliumnitrat. Besser aus Kaliumplatonitrit und Äthylselenid. Grofse, wasserhelle Krystalle. Schmelzpunkt 145°. — Rhodanid. Aus Sulfat und Rhodankalium. Gelb. Schmelzpunkt 63°. — Neutrales Chromat.

[illegible]lisierend. 3. Doppelsalze. $Pt(SeAe_2)Cl_2$, $PtCl_2$. Aus [illegible] und Kaliumplatinchlorür. Schwer lösliche, rote Tafel. Wird [illegible] ohne zu schmelzen, zersetzt. — $Pt(SeAe_2)Br_2$, $PtBr_2$. Aus [illegible] und Kaliumplatinbromür. Schwer löslich. Wird bei 130°, [illegible] zersetzt. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab [illegible] 884. Als Lösungsmittel diente Bromoform, dessen molekulare [illegible]punktserniedrigung gleich 135.8 gefunden wurde — $Pt(SeAe_2)_2Cl_2$. [illegible]

4. Di- und Monodiseleninverbindungen. Die oben be- [illegible] α- und β-Chloride nehmen energisch noch 2 Mol. Äthylselenid [illegible] die dabei gebildeten Diseleninverbindungen sind in Wasser löslich, [illegible] isoliert werden. Wenn man die wässerige Lösung mit [illegible] behandelt, so wird Chlorsilber ausgeschieden; das in der Lösung bleibende Diseleninsulfat zerfällt beim Erwärmen in 1 Mol. Äthylselenid und Platomonodiäthylseleninsulfat, $Pt(SeAe_2)_3SO_4$. In Wasser und [illegible] leicht, in Chloroform schwer löslich. Gelblich weiſs. Schmelzpunkt gegen 70°. $Pt(SeAe_2)_3Cl_2.PtCl_2$. Aus vorstehendem Salze und Kaliumplatinchlorür. Auch auf anderen Wegen darstellbar. Gelb. Schmelzpunkt 102°. Molekulargewicht gefunden 1002, berechnet 943. —

5. Verbindungen des vierwertigen Platins. (Platinverbindungen.) Die oben beschriebenen Platoäthylseleninsalze nehmen in Chloroformlösung leicht 2 Mol. Halogen auf und geben Platinsalze. Gleichgültig, ob man von α- oder β-Platoverbindung ausgeht, erhält man dasselbe Salz; Isomerie ist nicht vorhanden. Verf. meint, daſs dies auch bei Platinäthylsulfinverbindungen der Fall sei und hebt hervor, daſs die Behauptung Klason's (Jahresschrift der Universität Lund [1888] 27), wonach bei den Platinsalzen Isomerie auftritt, auf sehr unsicheren Gründen ruht. Verf. ist der Ansicht, daſs das Verhalten der Platinäthylseleninverbindungen sich besser der Werner'schen als der Blomstrand-Jorgensen'schen Theorie anpaſst; die vier Halogenatome werden alle, aber nur sehr langsam, durch gelöstes Silber entfernt. (Gegen die Äuſserung des Verf., daſs die Reaktion mit Silbernitrat, weil sie sehr langsam verläuft, wahrscheinlich keine Ionenreaktion sei, muſs sich Ref. verwahren; die Schluſsfolgerung ist nämlich verfrüht, da ja die Ursache einfach die sein kann, daſs der Dissociationsgrad klein ist. In obiger Weise spricht sich der Verf. auch an anderen Stellen der Arbeit aus und steht in der That in dieser Hinsicht gar nicht allein, denn man trifft bei mehreren Autoren denselben unberechtigten Schluſs, namentlich bei Betrachtung organischer Reaktionen.) — Chloroplatinäthylseleninchlorid. $Pt(SeAe_2)_2Cl_4$. Aus α- oder β-Platoäthylseleninchlorid und Chlor oder aus Platinchlorid und Äthylselenid. Gelbe, asymmetrische Krystalle. Schmelzpunkt 186°. — Bromchlorid. $Pt(SeAe_2)_2Cl_2Br_2$. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 182°. — Jodochlorid. Schwarze Nädelchen. Schmelzpunkt 120°. — Bromplatinäthylseleninchlorobromid. $Pt(SeAe_2)_2ClBr_3$. Rote, monosymmetrische Prismen. Schmelzpunkt 179°. — Jodoplatinäthylseleninchlorjodid. $Pt(SeAe_2)_2ClJ_3$.

Schwarz, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 148°. — Bromid, $Pt(SeAe_2)_2Br_4$. Rot, asymmetrisch. Schmelzpunkt 184°. — Jodobromid, $Bt(SeAe_2)_2Br_2J_2$. Schwarz, asymmetrisch. Schmelzpunkt 145°. — Bromoplatinäthylseleninbromojodid, $Pt(SeAe_2)_2Br_3J$. Schwarz, asymmetrisch. Schmelzpunkt 165°. — Jodoplatinäthylseleninbromojodid, $Pt(SeAe_2)_2BrJ_3$. Grünschwarz, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 146°. — Jodid, $Pt(SeAe_2)_2J_4$. Grünschwarz, monosymmetrisch. Schmilzt bei 155° unter Zersetzung. — Bromonitrit, $Pt(SeAe_2)_2(NO_2)_2Br_2$. Hellrot, asymmetrisch. Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. — Jodonitrit. Schwarzgrün. Schmilzt bei 110° unter Zersetzung. — Nitrat. Nicht krystallisierbar. — Dihydroxyloplatinäthylseleninnitrat, $Pt(SeAe_2)_2(NO_3)_2(OH)_2$. Aus vorstehendem Salze durch Kochen mit Wasser. Gelblich weifses Pulver. Schmelzpunkt etwa 148°.

III. **Platinaäthylsulfinseleninverbidungen.** Nach drei Methoden darstellbar: 1. durch Einwirkung eines Gemisches von Sulfid und Selenid auf Platinsalz; 2. aus Platosulfinverbindungen und Selenid; 3. aus Platoseleninverbindung und Sulfid. A. Verbindungen des zweiwertigen Platins (Platoverbindungen). Nach Methode 1) erhält man α-Salze, nach 2) und 3) β-Salze. 1. α-Verbindungen. Chlorid, $PtSeAe_2$, $SeAe_2Cl_2$. Hochgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 86°. — Chlorobromid. Rotgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 90°. — Chlorojodid. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 95°. — Chloronitrat. Nicht krystallisierbar. — Bromid. Rotgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 102°. — Jodid. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 117°. — 2. β-Verbindungen. Chlorid, $PtSeAe_2SAe_2Cl_2$. Hellgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 81°. — Sulfat. Krystallinisch. — Nitrat. Deliquescente Krystalle. Schmelzpunkt 60°. — Nitrat. Wasserhelle Krystalle. Schmelzpunkt 182°. B. Verbindungen des vierwertigen Platins (Platinverbindungen). Aus Platoäthylsulfinseleninverbindungen und Halogenen. Chlorid, $PtSeAe_2SAe_2Cl_4$. Auch aus Platinchlorid und Äthylsulfid und Äthylselenid. Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 165°. — Bromochlorid. Rote Prismen. Schmelzpunkt 165°. — Bromid. Schmilzt bei 175° unter Zersetzung. — Jodobromid. Monosymmetrisch. Schmelzpunkt 115°, Zersetzung bei 145°. — Jodid. Schwarzgrün, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 145°. — Bromonitrit, Rot, asymmetrisch. Schmilzt bei 134° unter Zersetzung.

IV. **Platinaäthylseleninpyridinverbindungen.** Nur mit Schwierigkeit darstellbar. Aus dem Doppelsalze $Pt(SeAe_2)_3Cl_2.PtCl_2$ und Pyridin erhält man das Chlorid, $PtSeAe_2PyCl_2$. Nur in kochendem Alkohol oder kochendem Chloroform löslich. Feine gelblich-weifse Nädelchen. Schmelzpunkt 137°. Wahrscheinlich eine β-Verbindung. — Jodid. Rote Krystalle. Schmelzpunkt 143°. Wahrscheinlich eine α-Verbindung, weil leichter löslich als das Chlorid und das Bromid.

V. **Schlufsbemerkungen.** Aus diesen mag folgendes hervorgehoben werden. Sämtliche Platoverbindungen, mit Ausnahme eines Sulfats, krystallisieren wasserfrei. (Das ist auch mit sämtlichen Platinverbindungen

der Fall. Ref.) Die reinen Seleninverbindungen sind beständiger als die Sulfinseleninverbindungen und diese wiederum beständiger als die reinen Sulfinverbindungen. Platosalze sind löslicher als Platinsalze. In Chloroform sind sämtliche Körper löslich. β-Salze sind schwerer löslich als α-Salze. Die Seleninsalze schmelzen bei niedrigerer Temperatur als die Sulfinseleninsalze und diese wiederum bei tieferer Temperatur als die reinen Sulfinsalze. Zuletzt werden gewisse krystallographische Regelmäfsigkeiten nachgewiesen. *Palmaer.*

Die Einwirkung der Nicht-Elektrolyte auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Äthylacetat, von C. Kullyren. (*Bihang tin Vet. Acad. Handl.* [Stockholm 1898] **24,** Abt. II, Nr. 3, 26 Seiten.)

Die im Titel angedeutete Frage wird experimentell untersucht und die Resultate vom theoretischen Standpunkte diskutiert. $^1/_{40}$-norm. Äthylacetat wurde mittels $^1/_{40}$-norm. Natronlauge bei + 20.7° und in Gegenwart wechselnder Mengen Nicht-Elektrolyten verseift; der Fortschritt der Reaktion wurde durch Titrieren herausgenommener Proben mit $^1/_{40}$-norm. Salpetersäure beobachtet. Die zur Untersuchung herangezogenen Nicht-Elektrolyte waren: Rohrzucker, Glycerin, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton. Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit wurde berechnet nach der Formel $k = \frac{C_1 - C_n}{C_1 C_n (t_n - t_1)}$, wo C_1 und C_n die Konzentration der Base (und folglich auch des Äthylacetats) nach den Zeiten t_1 und t_n bedeuten. Als Mittel einer gröfseren Zahl von Beobachtungen wurden folgende Ziffern erhalten, wobei zu erinnern ist, dafs ohne Zusatz von Nicht-Elektrolyt $k = 4.04$ gefunden wurde.

Zusatz: Rohrzucker.			Zusatz: Glycerin.		
Normalität	Volumprozent des Zuckers	k	Normalität	Volumprozent des Glycerins	k
$^1/_{80}$	0.265	3.60	1.15	8.04	3.59
$^1/_{20}$	1.058	2.59	2.3	16.25	2.74
$^1/_5$	4.20	1.26	4.6	32.57	1.64
$^1/_3$	7.00	0.74			
$^3/_4$	15.87	0.38			
Zusatz: Methylalkohol			Zusatz: Äthylalkohol		
4.15	15.3	3.86	$2^1/_4$	12.0	3.95
8.3	30.2	2.35	$5^1/_3$	28.04	3.25
15	55.4	0.48	8	48.35	1.47
			$12^4/_5$	70.84	0.63
Zusatz: Aceton					
$1^3/_4$	12.0	4.00			
$4^2/_5$	31.88	3.47			
8	53.00	2.30			

Die Resultate werden aufserdem durch eine Kurve wiedergegeben. Sämtliche untersuchte Nicht-Elektrolyte vermindern also die Reaktionsgeschwindigkeit und zwar der Reihe nach Rohrzucker (am stärksten), Glycerin, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton. Besonders stark ist der Einflufs des Rohrzuckers, der bei 5 Volumprozenten k um etwa 75 $^0/_0$ erniedrigt. Da es bekannt ist, dafs Rohrzucker auf das Leitvermögen der Elektrolyte, d. h. auf Dissoziationsgrad und Ionengeschwindigkeit, keinen starken Einflufs ausübt, so mufs der hier beobachtete Effekt hauptsächlich auf die Bildung von Natriumsaccharat zurückzuführen sein. Verf. weist nach, dafs man aus den Versuchsdaten sogar die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion

$$C_{12}H_{22}O_{11} + NaOH \rightleftarrows C_{12}H_{21}O_{11}Na + H_2O$$

berechnen kann und dafür konstante Werte erhält. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Deutung wird unten angeführt. Für Glycerin wird eine ähnliche Reaktion (Glyceratbildung) wahrscheinlich gemacht. Er diskutiert dann die Wirkung des Äthylalkohols, des Methylalkohols und des Acetons, bei welchem chemische Umsetzungen nicht oder nur in untergeordnetem Mafse stattfinden. Der Dissoziationsgrad des Natriumhydrats wird durch Zusatz von Alkoholen nicht merklich herabgesetzt, was nach den Beobachtungen von Arrhenius und besonders von Cohen (*Zeitschr. phys. Chem.* **25**, 1) zu schliefsen ist. Es wird des weiteren nachgewiesen, dafs eine einfache Beziehung zwischen der, durch Zusatz der fraglichen Körper vermehrten, inneren Reibung der Flüssigkeit und k nicht besteht. Verf. zieht daher den Schlufs, dafs der Einflufs der fraglichen Nichtleiter in einer Änderung der Zahl der „aktiven Molekülen" (Ionen) des Äthylacetats besteht. Zuletzt wird die elektrische Leitfähigkeit von $^1/_{40}$-norm. Natronlauge, die mit wechselnden Mengen der in Rede stehenden fünf Nicht-Elektrolyten versetzt wurde, untersucht und dabei der Nachweis geführt, dafs die Leitfähigkeit des Gemisches Natronlauge und Rohrzucker in befriedigender Weise mit Hilfe der früheren berechneten Gleichgewichtskonstante für die Saccharatbildung berechnet werden konnte, wodurch wohl eben diese Saccharatbildung aufser Zweifel gesetzt worden ist. Hierbei wird das molekulare Leitvermögen des Saccharationes = 23.9 angenommen. Verf. betont, dafs der Schlufs Cohen's (l. c.), dafs der Dissoziationsgrad der Elektrolyte aus dem Leitvermögen nicht sicher zu ermitteln wäre, weil z. B. die Inversion von Rohrzucker bei Gegenwart von Alkohol verlangsamt wird, obwohl Messungen des elektrischen Leitvermögens keinen Rückgang der Dissoziation angeben, deshalb gar nicht stichhaltig ist, weil eben die Versuche des Verf. zeigen, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz eines Fremdkörpers stark beeinflufst werden kann, während der Dissoziationsgrad des Elektrolyten unverändert bleibt. [Stockholmer Hochschule. Institut von Arrhenius.] *Palmaer.*

Isomorphie zwischen Salzen des Wismuts und der seltenen Erden, von G. BODMAN. (*Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl.* [Stockholm 1898], 315—320.)

Als Beispiele echter Isomorphie citiert man bekanntlich öfters die Salze einwertigen Thalliums einerseits und die K-, Rb-, Cs-Salze anderseits, ebenso die Salze zweiwertigen Bleis einerseits und die Ca-, Sr-, Ba-Salze anderseits. Ein Blick auf das MENDELEJEFF'sche Schema lehrt nun, dafs hierdurch per analogiam Isomorphie zwischen Wismutsalzen einerseits und den Sc-, Y-, La-Salzen anderseits zu erwarten ist. Zur Prüfung dieses Gedankens untersuchte der Verf. die Nitrate der betreffenden Metalle, wobei jedoch zu bemerken ist, dafs die reinen Nitrate der fraglichen seltenen Erden mit 6 Mol. Wasser krystallisieren, das Wismutsalz aber mit nur 5. Es wurden in der That Mischkrystalle wechselnder Zusammensetzung aus Wismutnitrat und La- und Y-Nitrat erhalten (Sc stand wohl nicht zu Gebote) und aufserdem aus Bi- und Neodym-Nitrat. Von den Krystallen letzterer Art wurden Exemplare aus 6 verschiedenen Mischungen untersucht in Bezug auf Zusammensetzung und spez. Gewicht. Wenn das molekulare Verhältnis $Bi(NO_3)_3 : Nd(NO_3)_3 = 4$ oder gröfser war, entsprachen die Krystalle der Formel $(BiDi)(NO_3)_3 + 5\,aq$. Wenn aber das molekulare Verhältnis $Nd(NO_3)_3 : Bi(NO_3)_3 = 1.08$ oder gröfser war, dann hatten die Krystalle die Zusammensetzung $(BiDi)NO_3)_3 + 6\,aq$. Der Krystallwassergehalt richtet sich somit nach der im Überschufs vorhandenen Komponente.

Palmaer.

Tholénit, ein neues Mineral, von C. BENEDICKS. (*Geolog. Foren. Förhandl.* [Stockholm 1898], **20,** 308—312.)

Ein ziemlich reines, wasserhaltiges Yttriumsilikat nach der Formel $2Y_2O_3.H_2O.4SiO_2$. Der als Yttererde bezeichnete Bestandteil ist nicht ganz reine Yttererde, sondern ein Gemenge von seltenen Erden mit dem mittleren Atomgewicht 98.6. Das Mineral enthält aufserdem Spuren von Stickstoff und Helium. Krystallsystem monosymmetrisch, $a : b : c = 1.154 : 1 : 0.602$, $\beta = 80.2^0$.

Palmaer.

Über die Spektra des Praseodidyms, von S. JORSLING. (*Bihang tin Vet. Akad. Handl.* [Stockholm 1898] **23,** Abt. 1, Nr. 5. 20 Seiten, mit einer Spektraltafel.)

Verf. hat von SCHÉELE (*Z. anorg. Chem.* [1898] **17,** 310 und **18,** 342) reine Praseodidympräparate bekommen und die Absorptions- und Emissionsspektra des Praseodidyms in genauer Weise gemessen. Es wurde ein modernes Gitterspektroskop benutzt und die Spektra photographisch aufgenommen, wobei folglich das rote Ende des Spektrums nicht in Betracht kam. Auch wurde die Spektra mit denen anderer seltenen Erden sorgfältig verglichen. Für die Absorptionsmaxime bei Praseodidymlösungen wurden die folgenden Wellenlängen festgestellt: 7310—7300 (nach BETTENDORF), 5965, 5917, 5889—5850, 4832—4822, 4813, 4687, 4455—4445,

4435—4415, 3540—3530. Zur Untersuchung gelangten 2-, 1-, $^1/_2$-, $^1/_4$-, $^1/_8$-, $^1/_{16}$- und $^1/_{32}$-normale Nitratlösungen. Das Studium des Emissionsspektrums wurde auf den violetten Teil des Spektrums beschränkt; die genaue Feststellung des reinen Praseodidymspektrums bot bedeutende Schwierigkeiten, die zum Teil nicht überwunden werden konnten. Jedenfalls ergaben sie einen guten Beweis für die Reinheit des fraglichen Praseodidympräparates. *Palmaer.*

Über die Bildungsweise des Manganosites und des Periklas bei Långban und Nordmarken (Schweden), von Hj. Sjögren. (*Geolog. Fören. Förkandl.* [Stockholm 1898] **20,** 25—32.)

Es wird wahrscheinlich gemacht, daſs die in Rede stehenden mineralischen Oxyde (MnO.MgO) dadurch entstanden sind, daſs aus verdünnten Lösungen der betreffenden Salze durch Alkalikarbonate Hydroxyde gefällt worden sind, die durch eine spätere Metamorphose in krystallisierte Oxyde übergeführt worden sind. Bei der Bildung des Manganosits muſs Sauerstoff keinen Zutritt gehabt haben. *Palmaer.*

Ein Transformator für elektrische Ströme, von Julius Thomsen. (*Oversigt danska Vid. Selskabs Forhandl.* [1898] 97—110).

Verf. beschreibt eine ökonomische und in seinem Laboratorium bewährte Anordnung, um einen Belichtungsstrom von 110 Volt auf 8 Volt Spannung zu transformieren. Der Belichtungsstrom wird durch 48 nach einander geschaltene Bleiakkumulatoren geschickt; von je 4 Akkumulatoren wird nach einander ein Strom von 8 Volt Spannung herausgenommen, was für Elektrolysen zweckmäſsig erscheint. Um die 12 Gruppen von je 4 Akkumulatoren nach einander durch die elektrolytische Zelle zu entladen, wird ein rotierender Kommutator benutzt, der durch eine Wasserturbine bewegt wird. Um Unterbrechungen in der Elektrolyse während des Überganges von einer Akkumulatorengruppe zur nächsten vorzubeugen, befindet sich in Nebenschaltung zur elektrolytischen Zelle eine Akkumulatorenbatterie von 3 Elementen („Kompensator“ genannt), die die Elektrolyse während des Wechselns der Akkumulatorengruppen in der Hauptleitung unterhält, sonst aber wegen der Polarisation nur wenig Ströme verbraucht. Die Spannungen des Ladungs- sowie des Elektrolysierstromes können natürlich auch andere sein. *Palmaer.*

Über einige Vestanaminerale, von M. Weibull. (*Geolog. Foren. Förhandl.* [Stockholm 1898] **20,** 57—66.)

1. Über Vestanit, Pyrophyllit und Kaolin. 2. Krystalle von Manganapatit. *Palmaer.*

Gediegenes Silber, Quecksilber, Amalgam, Zinnober aus der Grube Salk (Schweden), von H. Sjögren. (*Geolog. Foren. Förhandl.* [Stockholm 1898] **20,** 21—26.) *Palmaer.*

Über den sog. Valleriit, von J. PETRIN. (*Geolog. Fören. Förhandl.* [Stockholm 1898] **20**, 183—192.)

Der sog. Valleriit hat sich als ein Gemenge von Covellin Magnetkies, Hyorotalcit, Siderit, etwas Limonit und Spinell erwiesen. *Palmaer.*

Mineralogische Notizen, von M. WEIBULL. (*Geolog. Fören. Förhandl.* [Stockholm 1898] **20**, 50—56.

4. Krystallisierter Albit von Nyberget, Dolarne. 5. Tafelförmiger Oligoklas von Nyberget. 6. Über Ransälit von Ransäter, Vermland. Dieses vermeintlich neue Mineral hat sich als Granat enthüllt. 7. Notiz über die optischen und krystallographischen Eigenschaften des Fluocerits. *Palmaer.*

Über einige Mineralverwachsungen, von A. G. HOYBOM. (*Bull. of the Geolog. Inst. Upsala,* [3] **2**, 433—453.)

„Vielleicht wird die unten gegebene Beschreibung einiger Verwachsungen, trotz ihrer Lückenhaftigkeit, die Aufmerksamkeit mehr auf derartigen Bildungen richten und so zu weiteren Studien hierüber einige Anregung geben. Es scheint mir dies besonders mit Rücksicht darauf wünschenswert, dafs die Mineralverwachsungen in manchen Fällen Einblicke in die Krystallisationsvorgänge gestalten, die auf andere Weiss nicht leicht zu bekommen sind.“ Verf. beschreibt dann ausführlich 8 Fälle von Verwachsungen; aus der Beschreibung kann jedoch kaum ein Auszug gegeben werden. *Palmaer.*

Über mechanische Störungen und chemische Umsetzungen in dem Bänderthon Schwedens, von P. J. HOLMSPISC. (*Bull. of the Geolog. Inst. Upsala* [3] **2**, 412—432). *Palmaer.*

Neue Verbindungen der Halogenverbindungen des Aluminiums mit organischen Substanzen, von M. KONOWALOFF (*J.*[1] [1898] **30**, 12—22.)

Äthylenbromid bildet bei der Einwirkung auf die Lösung von Bromaluminium in Schwefelkohlenstoff eine krystallinische Masse, die nach der Reinigung der Zusammensetzung $AlBr_3C_2H_4Br_2CS_2$ hat. Diese Verbindung liefert bei Einwirkung auf organische Substanzen (z. B. auf Äthylbromid) organische Schwefelverbindungen (z. B. in diesem Falle $CO(SC_2H_5)_2$).

B. Kuriloff.

[1] *J*=Journal der russischen, physico-chemischen Gesellschaft.

Über die Einwürfe gegen die chemiche Theorie der Lösungen, von JAKOWKIN. (*J.* **30,** 28—44.)

Die sogenannte «chemische» Theorie (Ref. *Z. anorg. Chem.* **18,** 385) der Lösungen hat Einwürfe von TANATAR und anderen hervorgerufen, die der Verf. zu widerlegen sucht. Nach TANATAR wäre es sehr vorteilhaft, alle Gesetze der Lösungen nach dem Schema der Dissoziation der Hydrate: $A.mH_2O \rightleftarrows A + mH_2O$ abzuleiten. TANATAR wünscht eine Hydrattheorie, und ist mit der Theorie von JAKOWKIN nicht zufrieden; JAKOWKIN aber will eine derartige Theorie nicht entwickeln. „Meine Theorie", sagt JAKOWKIN (Seite 43) „ist «chemische» genannt, da ich eine Reaktion, die nach dem Massenwirkungsgesetze verläuft, als eine echte chemische betrachte." (!) *B. Kuriloff.*

Eine Bemerkung über die Phosphorsäuren, von S. TANATAR. (*J.* **30,** 99—103).

Es werden die Lösungs- event. Reaktionswärmen einiger Salze (z. B. $NaPO_3 + HCl$, $AgPO_3 + {}^1/_3H_2O + HCl$) angegeben. Der Verf. hat auch den Äthylester $C_2H_5PO_3$ als eine fette Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.230 erhalten. *B. Kuriloff.*

Überuransäure und ihre Salze, von P. MELIKOFF und C. PISARZEWSKY. (*J.* **30,** 103—105 Protokoll.)

Die Verf. betrachten die Überuransäure und ihre Salze als Additionsprodukte von UO_4 mit Superoxyden, z. B. $(Na_2O_2)_2UO_4 = UO_4 + 2Na_2O_2$ u. s. w. *B. Kuriloff.*

Über die Schmelztemperaturerniedrigung der wässerigen Lösungen von Zinnchlorid, von A. AGAFONOFF. (*J.* **30,** 127—128. Protokoll.)

Über Ammoniumsuperoxyd, von P. MELIKOFF und A. PISARZEWSKY. (*J.* **30,** 214—217.)

Die Verf. haben Ammoniumsuperoxyd als eine dichte, fette Flüssigkeit durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ammoniak in ätherischer Lösung bei 20° erhalten. Diese Flüssigkeit bildet bei —40° (*J.* **30,** 226) eine krystallinische Masse. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 + H_2O$. *B. Kuriloff.*

Versuche über die Löslichkeit von Jod und Brom in den wässerigen Lösungen verschiedener Salze, von A. JAKOWKIN. (*J.* **30,** 223—324 Protokoll.)

Über die Salze der Überwolfram-, Überbor- und Übertitansäuren, von P. MELIKOFF und PISARZEWSKY. (*J.* **30,** 227—228 Protokoll).

Es wurden die Verbindungen $Na_2O_2H_2O_2WO_4$, $K_2O_2H_2O_2WO_4$, $K_2O_2H_2O_2MoO_4$ (die beiden Letzteren sind explosiv), $Na_2O_2H_2O_2MoO_4$ (fette

Fl. zersetzt —10°), $NaBo_3.4H_2O$ (monoklin. Prismen), $K_2O_4K_2O_2TiO_3.10H_2O$, $NH_4Bo_3.{}^1/_2H_2O$, $Na_2O_2TiO_3.3H_2O$, $(NH_4)_2O_2TiO_3H_2O_2$, $BaO_2TiO_3.5H_2ONiSO_4$ kurz beschrieben. *B. Kuriloff.*

Über die Strukturisomeren in der anorganischen Chemie, von A. SABANEJEFF. (*J.* **30,** 229 Protokoll.)

Über die Beziehung zwischen Reduktion, Elektrolyse und Einwirkung des Lichtes auf die Kohlensäure, von A. BACH. (*J.* **30,** 297—302).

Die Bildung der Ameisensäure bei der Elektrolyse sehr verdünnter wässeriger Lösungen hat noch N. BEKETOFF (*J.* [1894] 321) beobachtet. Nach dem Verf. kann man die Elektrolyse durch das Schema $3H_2CO_3 = 2H_2CO_3 + O_2 + CH_2O$ (die Bildung des Formaldehyds) darstellen, Dieselbe Reaktion giebt die Einwirkung des Lichtes (A. BACH, *Compt. Rend.* **116,** 1145), wie auch die Reduktion der Kohlensäure durch Wasserstoff (Einwirkung des Palladiumwasserstoffes) wieder.[1] *B. Kuriloff.*

[1] Der Ref. bittet die Verf. von Abhandlungen, Dissertationen etc. (in russischer Sprache) an seine Adresse: B. B. KURILOFF, St. Petersburg Wassiliewsky Ostr., 10. Linie, 13. Gymnasium K. MAY, zu senden. Nur in diesem Falle ist es möglich, über sämtliche Publikationen zur rechten Zeit zu referieren.

Berichtigung.

Im Referat Bd. 19, S. 343: **Über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen** von A. SABANEJEFF ist der Anfang folgendermaſsen richtig zu stellen: Der Verf. stellt, angeregt durch die Behauptung von HANTZSCH (*Lieb. Ann.* **292,** 340), daſs kein sicher beglaubigtes Beispiel für Strukturisomerie anorganischer Verbindungen bisher vorliege, das unterphosphorigsaure Hydroxylamin etc. Vergl. ferner A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17,** 480) und A. HANTZSCH (*Z. anorg. Chem.* **19,** 106). *Rosenheim.*

Bücherschau.

Lehrbuch der anorganischen Chemie, von H. Erdmann. XXVI und 756 Seiten mit 276 Abbildungen und 4 farbigen Tafeln. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1898. Preis geb. 18 M.)

Das reich und gut ausgestattete Buch erinnert beim ersten Aufschlagen an das früher so viel verbreitete Lehrbuch von Gorup-Besanez. Nicht nur, dafs viele der sehr zahlreichen und guten Figuren dieselben geblieben sind, auch die sonstige äufsere Einrichtung ist die nämliche. Aber auch inhaltlich, sowohl in der Umgrenzung des Stoffes, wie in der Art der Darstellung haben beide Bücher eine grofse Ähnlichkeit.

Der Referent hat dem alten, anorganischen Gorup-Besanez stets ein dankbares Andenken bewahrt, denn durch dessen Studium lernte er schon als Schüler die Chemie kennen und lieben. Er will sich deshalb bemühen, dem Buche auch im neuen Gewande zunächst seine besten Seiten abzugewinnen.

Der Autor war sichtlich und mit bestem Erfolge bemüht, das experimentelle Material auch der neuesten Entdeckungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie mit möglichster Vollständigkeit zusammenzutragen. Das ist dankbar anzuerkennen, und diese Thatsache verleiht dem Buche seinen Wert. Man könnte fast sagen, der Autor ist hier, geleitet durch eine ausgesprochene Vorliebe gerade für diese Dinge etwas zu weit gegangen, jedenfalls viel weiter, als es der sonstigen Umgrenzung des Stoffes entspricht (siehe z. B. Argon, Fig. 92). Der Autor hat es sich ferner angelegen sein lassen, die Anwendung der Chemie auf das tägliche Leben weitgehend zu berücksichtigen, und in dieser Hinsicht bietet er weit mehr, als man sonst in derartigen Lehrbüchern zu finden gewohnt ist. Zu rühmen ist auch die Anführung zahlreicher geschichtlicher und statistischer Daten.

Neben diesen starken Seiten besitzt das Buch nun aber leider auch eine ganze Anzahl schwacher. Zunächst erscheint es dem Referenten nicht glücklich, ein Lehrbuch der Chemie mit einer langatmigen Einleitung anzufangen, in die alle möglichen und unmöglichen Theorien und Gesetze hineingepfropft werden, mit denen der Lernende doch nichts anzufangen weifs. Diese Dinge werden mit viel geringerer Mühe und mit viel mehr

Nutzen aufgenommen, wenn man sie da bringt, wo sie wirklich gebraucht werden. Geradezu komisch aber für ein Lehrbuch der Chemie wirken die ersten Seiten mit den Belehrungen über das römische und arabische Zahlensystem. Hätte der Verfasser hierfür einen kleinen Abschnitt über den kritischen Gebrauch von Decimalstellen geschrieben, so hätten seine Leser und er selbst etwas davon gehabt, man würde den Erfolg bei den Atomgewichtstafeln haben beobachten können. Was nun diese anbetrifft, so finden wir zwei derselben, eine bezogen auf $H=1$ und eine auf $O=1$. Die rationelle, bezogen auf $O=16$, welche bekanntlich von der durch die Berliner Chemische Gesellschaft eingesetzten Kommission einstimmig gewählt wurde, fehlt sonderbarer Weise.

Die hauptsächlichste und hervorstechendste Schwäche des Buches nun aber ist der Standpunkt, von dem aus der Verfasser seinen Stoff darstellt. Nach einer im Vorwort gebrauchten Wendung hätte man eine Darstellung auf rein wissenschaftlicher, moderner Grundlage erwarten dürfen. Die zahllosen Errungenschaften, welche die allgemeine Chemie während der letzten Jahrzehnte zu verzeichnen gehabt hat, hat ganze Lehrgebiete der anorganischen Chemie umgestaltet. Die Auffassung vom Wesen und Verhalten der zahlreichsten und schon deshalb wichtigsten anorganischen Substanzen, der Salze, ist eine von Grund aus andere geworden, hier haben sich die durchgreifendsten und deshalb interessantesten Gesetzmäſsigkeiten ergeben, und deshalb durfte man erwarten, daſs diese Verhältnisse nicht nur eine weitgehende und andauernde Berücksichtigung finden, sondern daſs sie für die Darstellung eines zeitgemäſsen Lehrbuches geradezu ein Hauptgegenstand sein müſsten. Diese Erwartung aber wird so gründlich getäuscht, wie es nur irgend möglich ist. Zahlreiche Einzelheiten in der Darstellung zeigen denn auch, daſs der Verfasser die Fortentwickelung dieses allgemeinen Teiles unserer Wissenschaft augenscheinlich nicht so eingehend verfolgt hat, wie es für den Verfasser eines modernen Lehrbuches der anorganischen Chemie erforderlich erscheint. Belege hierfür findet man schon in einer inzwischen von Ostwald veröffentlichten Besprechung des Buches (*Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 381). Wie konnte aber weiter noch der Verfasser die geradezu unsinnigen Zahlen in sein Buch aufnehmen, die Altschul über die Gefrierpunkte verdünnter Schwefelsäuren veröffentlicht hat! Hierdurch verrät er, daſs ihm einmal merkwürdigerweise die umfangreiche Litteratur über den Gegenstand unbekannt geblieben ist, weiter aber, was viel bedenklicher ist, daſs ihm nicht aufgefallen ist, wie die Altschul'schen Zahlen allen Grundgesetzen über die Stöchiometrie der Lösungen ins Gesicht schlagen — und doch sind diese Gesetze die Grundlage der ganzen gegenwärtigen allgemeinen Chemie. Daſs es sich hier übrigens nicht nur um eine Unachtsamkeit handelt, geht daraus hervor, daſs aus den „Knicken" der Altschul'schen Kurve in bekannter Weise „Hydrate" der Schwefelsäure abgeleitet werden. Es ist nun aber zum Überdruſs oft erörtert worden, was es mit solchen „Knicken" und „Hy-

draten", deren eines der Verfasser auch in der bekannten Salpetersäure von 64 % „zweifellos" sieht, für eine Bewandnis hat, so dafs ihr Wiedervorkommen in dem besprochenen Buche sehr, sehr bedenklich macht.

F. W. Küster.

Anorganische Chemie, von IRA REMSEN. Nach der zweiten Auflage bearbeitet von KARL SEUBERT. XVIII und 786 Seiten mit 2 Tafeln und 14 Textabbildungen. (Tübingen 1899, H. LAUPP'sche Buchhandlung. Preis geh. 10 M; geb. 11 M.)

Während die 1890 erschienene erste deutsche Ausgabe des REMSEN'schen Lehrbuches eine wortgetreue Übersetzung der ersten Auflage des Originals war, hat sich der Herausgeber der zweiten deutschen Ausgabe nicht so streng an den Text des Originales gehalten, er hat vielmehr gewisse Änderungen vorgenommen, welche das Buch geeigneter machen sollten, als Leitfaden in den Vorlesungen über anorganische Chemie und für Repetitionen der Studierenden zu dienen. Der Umfang ist dadurch um ein Sechstel geringer geworden und die Anordnung des Stoffes noch konsequenter nach dem natürlichen System der Elemente erfolgt.

Die Thatsache, dafs sich das vorliegende Buch als eine, wenn auch etwas freiere Bearbeitung eines zum estenmale vor etwa 10 Jahren erschienenen Werkes darstellt, schliesst die Möglichkeit grofser Überraschungen von vornherein aus. So tritt uns denn beim Durchblättern der Seiten der verarbeitete Stoff in üblicher Umgrenzung und üblicher Darstellung entgegen. Gerade wie in dem oben besprochenen „Erdmann" macht den Anfang eine Einleitung, die hier zwar nur 23 Seiten umfafst, aber nach Ansicht des Referenten doch besser ganz fortbliebe, indem die fraglichen Gesetze erst da zur Besprechung gelangten, wo sich ein Bedürfnis dafür aus den vorgetragenen Thatsachen ergiebt. In der Einleitung sind die Gesetze tot, an der richtigen Stelle abgeleitet, beleben und vertiefen sie den Unterricht. An die Besprechung einiger der häufigsten Elemente — Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Schwefel, Stickstoff, Phosphor und Kohlenstoff — und ihrer wichtigsten Verbindungen, wobei zugleich Gelegenheit geboten ist, auf die wesentlichsten allgemeinen Anschauungen und Begriffe einzugehen, schliefst sich die streng systematische Behandlung des Gegenstandes. Jeder Gruppe ist eine Tabelle vorausgeschickt, welche wichtige Eigenschaften der ihr angehörenden Elemente zusammenstellt und so leicht überblicken läfst. Die im Buche benutzen Atomgewichte sind auf Sauerstoff gleich 16 bezogen, was im Hinblick auf den vom Herausgeber früher so energisch verfochtenen Standpunkt ganz besonders zu begrüfsen ist.

Wie schon der äufsere Umfang des Werkes erwarten läfst, wird dem Leser das thatsächliche Material der anorganischen Chemie in grofser Vollständigkeit übermittelt, jedenfalls sehr viel vollständiger, als man es von einem „Leitfaden in den Vorlesungen und Repetitorium" erwarten kann. Auch sind die Entdeckungen der jüngsten Zeit bis zur Gegenwart

[illegible] nachgetragen. Leider ist die Zahl der Abbildungen im Text nur sehr bescheidene. Noch schmerzlicher aber vermiſst der Referent etwas Anderes: den Einfluſs der „modernen Theorien“ auf die Darstellung des Stoffes. Zwar finden sich diese Theorien in einigen kleinen Kapiteln in aller Kürze dargestellt und ihre Nützlichkeit, ihre Notwendigkeit ist sachgemäſs betont — aber bis zu einer konsequenten Anwendung dieser Lehren zur Deutung der Thatsachen, bis zu einem Einfluſs dieser Theorien auf die ganze Darstellung ist es nicht gekommen.

Versehen von Belang sind dem Referenten kaum aufgefallen. Bei der Besprechung der Elektrolyse auf S. 212 ist die Angabe bezüglich des Eisenchlorids nicht den Thatsachen entsprechend: das Eisen scheidet sich nicht mit einem Äquivalentgewicht von 18.53 ab, vielmehr ist der Vorgang wesentlich der, daſs die Ferriionen zunächst in Ferroionen übergehen, ohne daſs eine Abscheidung erfolgt, dann fällt Eisen mit dem Äquivalentgewicht 27.80 aus, der jedoch nicht zur Beobachtung gelangt, weil der Strom vorherrschend durch Entladung der Wasserstoffionen geleitet wird. Analog wird auch die Abscheidung der Merkuriionen kompliziert.

Die Darstellung des Temperatureinflusses auf die Löslichkeit des Natriumsulfates ist nicht zutreffend: ein in fast allen Lehr- und Handbüchern wiederkehrendes Versehen.

Die Ausstattung des Buches in Bezug auf Papier und Drucklegung ist eine sehr gute und sorgfältige. *F. W. Küster.*

Die Luft und die Methoden der Hygrometrie, von A. und H. Wolpert. XXII und 388 Seiten, mit 108 Abbildungen im Text. (Berlin C, W. und S. Loewenthal, 1899. Preis 10 M.)

Das vorliegende Buch bildet den 2. Band des in 4. Auflage erscheinenden Werkes Theorie und Praxis der Ventilation und Heizung. Wenn es seiner ganzen Anlage nach auch mehr für Techniker und Mediziner, als für den wissenschaftlich durchgebildeten Chemiker bestimmt ist, so wird es doch jedem, der sich mit der Luft als Analytiker, Hygieniker oder Ingenieur zu beschäftigen hat, ein ausführlicher und zuverlässiger Berater sein. Die Ausstattung des Buches ist in jeder Hinsicht eine gute, besonders vorteilhaft aber zeichnet es sich durch zahlreiche, treffliche Abbildungen aus. *F. W. Küster.*

Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique, par P. Duhem. Tome III. 380 Seiten. (Paris, A. Hermann, 1898. Preis 12 Fr.)

Der vorliegende 3. Band des berühmten Werkes behandelt in Buch VI (Seite 1—115) die homogenen Gemische und in Buch VII (Seite 117—374) die Lösungen. *F. W. Küster.*

Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse, einschliefslich der Elektroanalyse, von G. VORTMANN. II und 57 Seiten, mit 12 Abbildungen im Text. (Leipzig und Wien, FR. DEUTICKE, 1898. Preis 1.25 M.)

Das vorliegende Büchlein ist speziell zum Gebrauch im analytischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Wien bestimmt. Es enthält eine Auswahl von Bestimmungs- und Trennungsmethoden der wichtigsten Elemente in üblicher Darstellung. Die erfahrungsgemäfs so notwendige Anleitung zur Zahlenkritik beim Berechnen der Analysen fehlt leider, dafür rechnet aber der Autor die prozentische Zusammensetzung aller gewogenen Substanzen konsequent bis auf vier Dezimalstellen aus, auch wenn die der Berechnung zu Grunde liegenden Zahlen nur mit einer Genauigkeit von einer Dezimale bekannt sind. Ein unausrottbarer Verstofs!

F. W. Küster.

Neue gasometrische Methoden und Apparate, von O. BLEIER. 321 Seiten mit 138 Abbildungen im Text. (Wien, SPIELHAGEN & SCHURICH. Preis 7 M.)

Der Verf. hatte zunächst den Plan, ein vollständiges Lehrbuch der Gasometrie zu schreiben. Äufsere Verhältnisse zwangen ihn aber bald, sich weiterhin auf die Beschreibung neuer, von ihm selbst erdachter und erpropter Methoden und Apparate zu beschränken, schliefslich fehlte ihm sogar die Zeit, manches von dem Erdachten und Beschriebenen überhaupt zu erproben. Unter Berücksichtigung dieser Umstände mufs das Buch also beurteilt werden, das sicher jedem, der sich eingehender mit gasometrischen Messungen zu beschäftigen hat, eine reiche Fundgrube sinnreicher Ideen und gut erdachter Methoden und Apparate sein wird. Die zahlreichen Abbildungen sind klar und leicht verständlich gezeichnet.

F. W. Küster.

Über die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten, von W. HERZ. (64 Seiten. Preis 2 M.)

Das vorliegende Werkchen bildet das 7. und 8. Heft des III. Bandes der bei F. ENKE in Stuttgart erscheinenden „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.“ Es ist eine schwierige, mühsame und wenig lohnende Aufgabe, die wichtigsten Thatsachen eines so umfangreichen Gebietes in vier Druckbogen hineinzuzwängen, der Autor, der dieser Aufgabe gewachsen sein soll, mufs schon einen sehr gediegenen Überblick über den zu verarbeitenden Stoff haben, um in Auswahl und Beschränkung das Richtige zu treffen. Sonst wird leicht weniger Wichtiges einen verhältnismäfsig all zu breiten Raum einnehmen, Wesentliches aber ganz fortbleiben.

In der Definition der „kolligativen Eigenschaften“ war der Verf. nicht glücklich (Seite 234) und die Angaben über die thermochemischen Beziehungen der Salzbildung in wässeriger Lösung (Seite 240) sind nicht zutreffend. *F. W. Küster.*

Practical Dictionary of Electrical Engineering and Chemistry in German, English and Spanish. By P. HEYNE. Vol. II. English-spanisch-german. 209 Seiten. (Dresden, G. KÜHTMANN. Preis geb. 4.80 M.)

Der vorliegende II. Band des Wörterbuches der Elektrotechnik und Chemie dürfte einem dringenden Bedürfnis abhelfen. Wie oft stöſst man bei der Lektüre chemischer Abhandlungen in englischen Zeitschriften auf Ausdrücke, die man in den gröſsten, von Philologen verfaſsten Handwörterbüchern vergebens nachschlägt, so daſs man schlieſslich auf das Raten aus dem Zusammenhange angewiesen ist. Das vorliegende, handliche, von einem Fachmann verfaſste Wörterbuch der elektrotechnischen und chemischen Kunstausdrücke hingegen dürfte uns kaum jemals im Stich lassen. Es ist für Jedermann unentbehrlich, der die englische Fachlitteratur zu studieren veranlaſst ist. *F. W. Küster.*

GRAHAM-OTTO's ausführliches Lehrbuch der Chemie, I. Band, 3. Abteilung, 2. Hälfte, herausgegeben von H. LANDOLT. Seite 505—890. (Braunschweig, FR. VIEWEG & SOHN, 1898. Preis 8 M.)

Die vorliegenden Bogen schlieſsen die 3. Abteilung des I. Bandes, und damit diesen selbst ab. Der „GRAHAM-OTTO“ ist zu bekannt, als daſs es erforderlich erschiene, über das Buch im Allgemeinen Näheres anzuführen. Es sind in dieser letzten Lieferung bearbeitet:

Kapitel 4. Schmelzpunkt von W. MARCKWALD.
Kapitel 5. Siedepunkt von Demselben.
Kapitel 6. Lichtbrechung von E. RIMBACH.
Kapitel 7. Spektren von G. und H. KRÜSS.
Kapitel 8. Optische Drehung von H. LANDOLT.
Kapitel 9. Elektromagnetische Drehung von O. SCHÖNROCK.

In dem Buche findet sich eine ganz ungeheure Menge thatsächlichen Materials zusammengetragen, und für die Zuverlässigkeit der Zusammenstellungen bürgen die Namen der Bearbeiter. Es muſs auch noch besonders hervorgehoben werden, daſs die Litteratur bis in die jüngste Gegenwart hinein berücksichtigt worden ist, was ja von ganz besonderer Wichtigkeit ist. *F. W. Küster.*

Archiv für wissenschaftliche Photographie. Unter Mitwirkung der Herren (29 Namen) herausgegeben von W. E. ENGLISCH. Jährlich 12 zwanglose Hefte. (Halle, W. KNAPP. Preis vierteljährlich 4 M., einzelne Hefte 1.50 M.)

Die leidige Zersplitterung in der Litteratur geht immer weiter. Jedes kleine und kleinste Gebiet mufs seine eigene Zeitschrift haben: Zeitschrift für komprimierte Gase, Zeitschrift für Acetylenbeleuchtung u. s. w. Was ist die Folge davon? Wertvolle Arbeiten, die allgemeines Interesse erweckt haben würden, verschwinden in wenig, nur von einigen Spezialisten gelesenen Zeitschriften. Denn wer kann sich die Unzahl dieser alle halten, und wer hat Gelegenheit, dieselben in Bibliotheken oder dergl. regelmäfsig einzusehen? Und wie wird die Litteratur durch diese vielen, wenig verbreiteten Spezialzeitschriften verteuert! Denn diese kleinen Zeitschriften müssen wegen der kleinen Auflage teuer sein! Und mit den Zeitschriften spezialisieren sich auch die Mitarbeiter, die Forscher, zum Schaden der Wissenschaft. Andererseits ist es natürlich wieder nicht in Abrede zu stellen, dafs es grofse Vorzüge bietet, die ein Spezialgebiet betreffenden Arbeiten alle in einer Zeitschrift teils im Original, teils in Referaten vereinigt zu finden. Aber die Gefahr ist doch grofs, dafs bei immer weiter vorschreitender Spezialisierung der Zeitschriften die Vorteile von den Nachteilen übertroffen werden!

Das vorliegende, gut ausgestattete 1. Heft der neuen Zeitschrift bringt auf 32 Seiten drei Originalarbeiten und eine Anzahl von Referaten. Die Liste der Mitarbeiter weist viele Namen von gutem Klange auf.

F. W. Küster.

Die Gewinnung des Goldes, Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des nassauischen Vereins für Naturkunde, von Dr. L. GRÜNHUT. (Wiesbaden 1898.)

Das äufserst anziehend geschriebene Büchlein behandelt in eingehender Weise die verschiedenen Vorkommnisse des Goldes der Erde, ihren Abbau und die Gewinnung des Goldes. Die kleine, fleifsig gearbeitete Schrift wird gewifs allseitige Anerkennung finden. *Richard Lorenz.*

Die metallischen Legierungen und die Amalgame. Aluminium. Nickel. Die Edelmetalle und deren Nachahmungen. Bronce. Messing. Münzen und Medaillen. Löten. Von I. GHERSI, Ingenieur.

XVI und 431 Seiten mit 15 Figuren im Text. (Mailand, ULRICO HOEPLI, 1898.)

Das Erscheinen eines Buches, welches die gar wenig entwickelte, italienisch-chemische Litteratur zu vermehren sucht, ist stets mit Freude zu begrüfsen, um so mehr, wenn das Buch viel Lobenswertes enthält. Verf. bespricht in demselben knapp, aber klar und ziemlich vollständig die wichtigsten Legierungen, welche zur Zeit in der Industrie Anwendung finden, und teilt von jeder,

soweit sie bekannt sind, die mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften mit, indem er meist von jeder Notiz das Citat angiebt. Obschon Verf. seinem Buche einen praktischen Charakter zu geben bestrebt war, so hat er doch auch versucht, in einem ersten Kapitel (52 Seiten) die Legierung von dem allgemeinen Standpunkt aus zu betrachten. Nach der Ansicht des Ref. aber hat Verf. diesen ersten Teil seiner Arbeit nicht so gut zu lösen vermocht, wie den anderen. Statt die angeführten allgemeinen Thatsachen und die von den verschiedenen Forschern gezogenen theoretischen Schlufsfolgerungen auf Grund der modernen Theorien der Lösungen und des chemischen Gleichgewichts kritisch zu beleuchten, hat sich der Verf. begnügt, die verschiedenen Angaben so wie er sie fand zu geben. Infolgedessen findet man speziell in diesem ersten Kapitel und auch hier und da in dem Buche manche widersprechenden Angaben, welche unbefangenen Lesern gewifs das Studium des Gegenstandes nicht gerade erleichtern.

So sagt er z. B. auf Seite 6 und 7 richtig, dafs die Legierungen im allgemeinen als Mischungen zweier oder mehrerer Körper zu betrachten sind, so wie die Salzmischungen und die Salzlösungen, und dafs die Schmelztemperaturkurve den Löslichkeitskurven entspricht; daraus folgert er, wieder ganz richtig, dafs, wenn die Kurve der Schmelztemperaturen der Legierungen zweier Metalle nur aus zwei Teilen besteht, keine Verbindung zwischen beiden Körpern stattfindet, nur wenn die Kurve dagegen stetig verläuft, dafs man mit einer isomorphen Mischung zu thun hat.

Auf Seite 9 aber giebt er unter anderem an, dafs die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Bleis durch Zinn und Silber eine Thatsache ist, welche für das Vorhandensein von chemischen Verbindungen in den Legierungen spricht. Die Unrichtigkeit dieser Auffassung ist evident und die auf Seite 61 angegebene Schmelztemperaturkurve der Blei-Zinnlegierungen spricht deutlich dagegen. In ähnlicher Weise widerspricht das, was der Verf. auf Seite 56 von den Antimon-Bleilegierungen sagt, dem auf Seite 7 Gesagten und ist aufserdem mit der Figur auf Seite 55 nicht im Einklang. Ebenso ist das auf Seite 49 und 50 geschilderte Erstarren der Legierungen nicht ganz richtig gedeutet, wie der Verf. aus dem ersten Bande des OSTWALD'schen Handbuches der allgemeinen Chemie leicht ersehen kann.

Unter den auf Seite 9 gegebenen Gründen, welche für das Vorhandensein chemischer Verbindungen in den Legierungen sprechen sollten, sind manche bedeutungslos, wie z. B. die Beobachtung, dafs das Kupfer sich in geschmolzenem Zinn, das Silber in geschmolzenem Blei auflöst, d. h. bei Temperaturen, die weit niedriger sind als die Schmelztemperaturen des Kupfers und des Silbers.

Aber obschon das Buch nach dem Ref. in chemischer Hinsicht viel genauer sein könnte, so ist doch der allgemeine Eindruck, den man von der Lektüre behält, gut und die Sorgfalt, die der Verf. dazu verwendet hat, aufrichtig zu loben.

Zahlreiche Tabellen machen ferner das Buch wertvoll und vier Register erleichtern das Nachschlagen derselben ungemein. Die französische und die englische Litteratur sind berücksichtigt worden, die deutsche nur unvollständig und aus zweiter Hand.

Die Ausstattung des Buches ist sehr schön, elegant und sauber und nur durch das beigefügte Bücherverzeichnis des Verlegers verdorben. *Miolati.*

Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde.

Von

CHRISTIAN DEICHLER.

Einleitung.

Schon im Jahre 1818 wurden von BRANDES und BUCHHOLZ Oxyde des Wismuts gefunden, die mehr Sauerstoff enthalten als das gewöhnliche Trioxyd, anfangs ohne eine bestimmte Formel für sie in Anspruch zu nehmen, bald jedoch wurden von verschiedenen Forschern eingehende Arbeiten unter Angabe der Formeln und Darstellungsweisen veröffentlicht. Merkwürdigerweise ergab fast jede Arbeit andere Resultate und jede folgende vergröfserte die Verwirrung und die Schwierigkeit, ein klares Urteil über die Zahl der vorhandenen Oxyde, ihre Zusammensetzung und Darstellungsweisen zu gewinnen. Infolgedessen findet man in den Lehrbüchern eine Fülle sich oft direkt widersprechender Angaben über diesen Gegenstand vereinigt. So sind nicht allein Bi_2O_4 und Bi_2O_5, sowie deren Mono- und Dihydrate wie $Bi_2O_4H_2O$, $Bi_2O_4.2H_2O$, $Bi_2O_5H_2O$ und $Bi_2O_5.2H_2O$ beschrieben worden, sondern auch die Zwischenglieder, wie Bi_4O_7 und Bi_4O_9 teils wasserfrei, teils in Verbindung mit Wasser. Indessen war auch nicht ein einziges aller dieser Oxyde völlig unbestritten, am meisten teilten sich die Meinungen über die Existenz von $Bi_2O_5H_2O(HBiO_3)$, der sogenanuten Wismutsäure, die manche als solche, andere nur in der Form ihrer Alkalisalze, andere überhaupt nicht erhalten konnten, und alle diese Produkte im Grofsen und Ganzen nach derselben Darstellungsweise. Als ein Mangel aller dieser Arbeiten mufs es bezeichnet werden, dafs einmal die Bedingungen, unter denen bestimmte Körper entstanden, entweder nicht genau angegeben sind, oder nicht genau eingehalten wurden; sodann waren in allen Fällen

die Analysen nicht einwandsfrei, indem stets der Sauertsoff aus der Differenz berechnet wurde und die Formeln oft auf Grund einer Kali- und Wismutbestimmung allein aufgestellt waren.

Diese Angaben unter Ausführung genauer Analysen speziell von Sauerstoffbestimmungen nachzuprüfen und richtig zu stellen, hatte ich mir ursprünglich zur Aufgabe gestellt und bereits eine Reihe von Resultaten erzielt, als ich die in den Lehrbüchern (aufser im Gmelin-Kraut) noch nicht enthaltene Arbeit von Mohrat und Lorch[1] kennen lernte, die in äufserst sorgfältiger und genauer Weise bereits dasselbe Ziel verfolgt hatte. Lorch prüfte die Angaben der Litteratur unter Ausführung genauer Sauerstoffbestimmungen nach und untersuchte speziell die Angaben über die Wismutsäure, resp. deren Salze. In der That zeigte es sich, dafs in weitaus den meisten Fällen, die nachgeprüft wurden, der Sauerstoffgehalt bedeutend niedriger war, als es sich aus dem Rest ergeben und dafs die untersuchten Körper nicht alles Wismut in pentavalentem Zustand enthalten. Da jedoch Lorch die Darstellung und kritische Untersuchung nicht aller der als Wismutsäure beschriebenen Körper ausgeführt, auch die Nachprüfung der Darstellungsmethoden von Wismuttetroxyd unterlassen hat, aufserdem schliefslich auf elektrochemischem Wege überhaupt keine Resultate zu verzeichnen hatte, trotzdem auf diesem Wege schon einige Superoxyde, teils als Tetroxyd, teils als Wismutsäure beschrieben waren, so erschien die Fortsetzung der Untersuchungen, speziell nach dieser Richtung hin, doch nicht aussichtslos.

Da Lorch in seiner Arbeit bereits eine ziemlich vollständige, chronologische Zusammenstellung der Litteratur gegeben hat, so sei dies hier unterlassen, an Stelle dessen soll eine kritische Beleuchtung der verschiedenen Arbeiten und der gewonnenen Resultate vorgenommen und besonders mit den Ergebnissen Lorch's verglichen werden; dabei sei gleichzeitig darauf hingewiesen, welche Angaben noch speziell der Nachprüfung bedürfen.

---

[1] Lorch, Inaugural-Dissertation (München 1893).

Kritische Übersicht der Litteratur.

1. Über die Wismutsäure.

Dieser Körper, der das Monohydrat des Pentoxyds, also die Metawismutsäure, darstellt, hat stets von allen Superoxyden des Wismuts das gröſste Interesse in Anspruch genommen und auch die eingehendste Bearbeitung gefunden, ist aber sowohl in Bezug auf seine Existenz überhaupt — in freiem Zustande — stets der Streitpunkt aller Forscher gewesen.

Die von den meisten Autoren angegebene Darstellungsweise ist kurz die, in eine Suspension von Wismutoxydhydrat oder Wismutoxyd oder auch Wismutsubnitrat in Kalilauge verschiedener Konzentration und Temperatur Chlor einzuleiten. Die Resultate weisen indessen einen groſsen Mangel an Übereinstimmung auf. Der Erste, welcher einen Körper der Formel $HBiO_3$ beschrieben hat, war ARPPE.[1] Er hatte diese Verbindung erhalten, indem er in eine sehr konz. Kalilauge, in der Wismuttrioxyd suspendiert war, unter fortwährendem Kochen einen raschen Chlorstrom leitete. Es ist aber weder das Verhältnis des Oxyds zum Kali, noch die Dauer der Einwirkung angegeben. Das Reaktionsprodukt war ein rotes, schweres Pulver, das der Hauptsache nach aus Wismutsäure $Bi_2O_5H_2O$ bestehen soll, mit Beimengungen von Kali und niederen Oxydationsstufen des Wismuts.

Durch Digerieren mit heiſsem Wasser sei das Kali, mit verdünnter Salpetersäure auch die anderen Verunreinigungen entfernbar. BERZELLIUS beschreibt in seinem Lehrbuch die ARPPE'sche Darstellungsmethode der Wismutsäure und vervollständigt dessen Angaben noch dahin, daſs der Alkaligehalt auch durch wochenlang fortgesetztes Waschen mit heiſsem Wasser aus dem roten Körper nicht entfernt werden konnte und daſs das Waschen nicht mit verdünnter, sondern so starker Salpetersäure ausgeführt werden müsse, daſs Wismuttrioxyd sich darin leicht löst. Man sieht also schon hier, daſs nicht einmal die Orginalbeschreibung völlig korrekt ist.

Auch ein Salz beschreibt ARPPE noch, wie er meint, ein in Alkali lösliches Kaliumbismutat, das sich beim Kochen der Wismutsäure mit starker Kalilauge bildet und aus dieser beim Erkalten ausfällt. Er giebt jedoch keine analytischen Daten dafür und wie

---

[1] *Pogg. Ann.* **64**, 237.

im speziellen Teil dieser Abhandlung gezeigt ist, erwies sich diese Angabe ARPPE's als unrichtig.

HEINTZ[1] erhielt mit Kalilauge verschiedener Konzentration bei einer Temperatur von 50—60° verschiedene Körper; benutzte er indessen eine den Angaben ARPPE's entsprechende Lauge, so erhielt er ebenfalls einen roten Körper, aus dem es ihm freilich nicht gelang, alles Kali zu entfernen, berechnete er jedoch sein Produkt kali- und wasserfrei, so entsprach es auch der Formel Bi_2O_5. Wenngleich seine Angaben vielfach mit denen ARPPE's nicht im Einklang stehen, so läfst doch die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen (verschiedene Temperatur) die Möglichkeit für eine befriedigende Erklärung der Widersprüche offen. Sehr eingehend hat sich ferner mit der Darstellung dieses Körpers beschäftigt P. MUIR.[2] Derselbe erhielt schon 1876 auf dem von ARPPE angegebenen Wege die Wismutsäure und einige Jahre später vervollständigte er diese Angaben auch und gab genaue Anleitung, sowohl zur Darstellung der Säure, wie auch des Wismutpentoxyds und -tetroxyds aus derselben. Salze der Säure vermochte er jedoch auf keine Weise zu erhalten. Nach den Anweisungen MUIRS hat schliefslich VAN SCHERPENBERG[3] die Wismutsäure mit Erfolg dargestellt. Diesen Angaben positiven Resultats stehen aber ebenso viele negative entgegen, nach denen auf demselben Wege versucht wurde, die Säure zu erhalten, aber ohne Erfolg. Von diesen ist zu nennen SCHRADER,[4] der nur bis zu Körpern mit 4.4% aktivem Sauerstoff gelangte, während $HBiO_3$ 6.2% Sauerstoff erfordert, trotzdem er eine den Angaben ARPPE's entsprechende Konzentration und Temperatur der Lauge anwandte. MUIR[5] giebt aber an, dafs sich die Säure nur bei sehr grofsem Überschufs an Lauge bilde und wenn auch SCHRADER bei seinen günstigsten Resultaten schon einen ziemlich bedeutenden — 6 fachen — Uberschufs anwandte, so scheint derselbe doch zur Erzielung der sauerstoffreichsten Verbindung nicht ausreichend gewesen zu sein. Es sei daher schon hier auf die Möglichkeit einer wesentlichen Verschiedenheit der Versuchsbedingungen hingewiesen. Ferner konnten

[1] *Pogg. Ann.* **63**, 55 und 559.

[2] *Journ. Chem. Soc.* **1876/77**, 128; ebendaselbst **1881**, 22.

[3] Inaugural-Dissertation (Erlangen 1889) und *Mitt. Pharm. Institut Erlangen* **1889**.

[4] Inaugural-Dissertation (Göttingen 1861).

[5] l. c.

Hofmann und Geuther[1] keine Wismutsäure erzielen, da ihr Produkt nicht kalifrei erhältlich war, doch nahmen sie darin alles Wismut als fünfwertig an und berechneten dafür eine Formel $KBiO_3 + 6Bi_2O_5$ und allgemein $xKBiO_3 + yBi_2O_5$, je nach der Konzentration der Lauge. Diese angebliche Verbindung ist indessen schon von Muir angezweifelt worden. Wie schon erwähnt, haben alle diese Arbeiten pro et contra den Mangel ungenügender analytischer Daten zur Feststellung einer Formel, da bei allen der Sauerstoff aus dem Rest berechnet wurde. Eine direkte Bestimmung war überall unterblieben. Aus diesem Grunde sah sich Lorch[2] veranlaſst, diese Versuche nachzuprüfen. Er wiederholte indessen nur diejenigen von Schrader und die von Hofmann und Geuther genau nach deren Angaben, wobei er im allgemeinen die Schrader'schen Resultate und Analysen bestätigte; er wies ferner nach, daſs die Körper Hofmann's keineswegs alles Wismut in fünfwertigem Zustand enthalten und daſs dessen Formeln für die Kaliumbismutate unhaltbar sind. In beiden Fällen gelangte er also auch nicht zur Wismutsäure. Die erwähnten kalihaltigen Produkte versuchte Lorch auf verschiedene Weise vom Kali zu befreien und zwar zuerst nach dem Beispiel von Hofmann selbst mit Hilfe von Kohlensäure, sie wurden dabei zwar kalifrei, jedoch noch sauerstoffärmer, dann versuchte er dieselben nach den Angaben Muir's[3] durch fortgesetztes Waschen mit kochendem Wasser kalifrei zu erhalten. Dies gelang ihm auch nahezu, doch hatte sein Produkt bei dieser Behandlung den gröſsten Teil seines aktiven Sauerstoffes verloren. Da dieser Körper auch ein Kochen mit Salpetersäure nicht ohne Sauerstoffverlust vertrug, so schlieſst er daraus, daſs auch das Muir'sche Präparat keine Wismutsäure gewesen sein könnte, es überhaupt auf diesem Wege fast unmöglich erscheine, zu Körpern gleicher Zusammensetzung zu gelangen. Dies ist jedoch ein Trugschluſs, denn Muir stellte seinen Körper auf einem anderen Wege dar, als Hofmann und nach diesem Lorch, erhielt infolgedessen auch ein anderes Produkt, das sich auch gegen Wasser und Salpetersäure nicht ebenso verhält, wie die braune Verbindung dieser beiden Autoren. Es ist demnach durch die Versuche Lorch's zwar erwiesen, daſs weder die Präparate Schrader's noch die von Hofmann alles Wismut in pentavalentem

[1] *Mitt. Pharm. Institut Jena* 1884.
[2] Inaugural-Dissertation (München 1893).
[3] *Journ. Chem. Soc.* 51, 77.

Zustand enthalten, dagegen keineswegs bewiesen, dafs der rote Körper nach ARPPE und MUIR nicht doch die Wismutsäure gewesen ist.

So gering die Unterschiede zwischen den verschiedenen Darstellungsweisen auch erscheinen mögen, so grofs sind aber doch die Differenzen unter den entstandenen Reaktionsprodukten. Ich habe speziell auf die Klarstellung dieser offenen Frage mein Augenmerk gerichtet, und wie an den betreffenden Stellen dieser Abhandlung gezeigt ist, liegt der Mangel an Übereinstimmung in den Resultaten im wesentlichen lediglich in der ungenauen Befolgung der angegebenen Darstellungsmethoden oder an ungenauen Angaben.

Aufser dieser, der Chloreinleitungsmethode sind noch einige andere Verfahren zur Darstellung der Wismutsäure resp. deren Salze angegeben worden. An erster Stelle ist hier die Darstellungsweise des Natriummetabismutats nach LORCH[1] zu nennen. Es wurde dasselbe durch wiederholte gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Natriumsuperoxyd im Überschufs auf eine Suspension von Wismutoxyd in Natronlauge (1 : 10) von 0° erhalten. Beim Erhitzen auf 90° bildete sich dann ein rotbraunes Salz der Formel $NaBiO_3$, aus dem es nicht gelang, ohne Sauerstoffverlust, weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Kohlensäure oder Salpetersäure das Natrium zu entfernen und die freie Wismutsäure darzustellen. Des weiteren will ANDRÉ[2] eine Verbindung eines wismutsauren Salzes mit Wismutsäure als rotbraunen Niederschlag, sowie eine Wismutsäure, welche nur Spuren von Kali enthalten soll, dadurch erhalten, dafs er eine Lösung von Wismuttribromid und Bromkali in Wasser mit einem Überschufs von Brom tropfenweise zu kochender Kalilauge fliefsen liefs. Der entstehende Körper wurde ausgekocht und getrocknet. ANDRÉ fand darin: Bi = 74.00 %, K = 8.50 % und berechnet dafür die Formel $KaBiO_3 + HBiO_3$, welche 74.61 % Bi und 8.01 % K verlangt. LORCH[3] hat diese Angaben nachgeprüft und einen ebenso aussehenden Körper erhalten. Die Analyse ergab jedoch ganz andere Resultate. Er fand 3.98 % O,[4] 1.62 % H_2O, 9.00 % K_2O, 85.53 Bi_2O_3, das Produkt ist also weit davon entfernt, alles Wismut in pentavalentem Zustand zu enthalten. Es ist dies auch ein Beispiel dafür, wie nötig vollständige Analysen und Sauerstoffbestimmungen sind. — Hierzu kommen noch einige An-

[1] l. c.

[2] *Compt. rend.* [2] **91**, 860 und [1] **92**, 359.

[3] l. c.

[4] Der Formel $KBiO_3 + HBiO_3$ entspricht aber 5.8 % O.

gaben zur Darstellung von Wismutsäure, die aber sämtlich jeglicher analytischer Daten entbehren und zum Teil a priori ziemlich unwahrscheinlich erscheinen lassen, dafs dabei thatsächlich Wismutsäure entsteht.

Schiff[1] giebt an, dafs man beim Kochen von Wismutnitrat mit überschüssiger Chlorkalklösung zu einer nur Spuren von Chlor, dagegen keinen Kalk enthaltenden Wismutsäure gelange. Sodann schreibt Mailfert:[2] „*Cet oxyde* (Bi_2O_3) *donne avec l'ozone de l'acide bismuthique et en présence de la potasse il se forme de bismuthate*", ohne irgend welche näheren Belege dafür zu geben. Auch Luckow[3] und Schucht[4] geben ohne Belege an, dafs bei der Elektrolyse neutraler Wismutsalzlösungen an der Anode gelbe Wismutsäure sich niederschlage. Auf diese Angaben ohne analytische Belege ist im speziellen Teil noch besonders Rücksicht genommen worden. An letzter Stelle sei schliefslich noch der von Bödeker[5] beschriebenen Pyrowismutsäure $Bi_2O_5.2H_2O = H_4Bi_2O_7$ gedacht, die jedoch von Hofmann und Geuther[6] untersucht und als Wismutsulfid richtig gestellt worden ist.

2. Wismutpentoxyd.

Die erste Angabe zur Darstellung des Pentoxyds ist von Arppe[7] gegeben worden, der es auf demselben Wege wie die Säure erhalten haben will, also durch Einleiten von Chlor in Kalilauge, in der Wismutoxyd suspendiert ist, nur mit dem Unterschied, dafs hierbei ein geringerer Überschufs an Lauge, als bei der Herstellung des Hydrats angewandt werden soll, doch giebt er keine näheren und bestimmten Anweisungen. Muir sowohl wie Schrader,[8] auch Verf. haben sich vergebens bemüht, dieses Oxyd nachzumachen, das wahrscheinlich gar nicht entstanden sein dürfte.

Eine zweite Methode zum Pentoxyd zu gelangen, gab Hasebroek,[9] indem er eine saure Lösung eines Wismutsalzes, mit einem grofsen Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd versetzt, in concen-

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, 335.
[2] *Compt. rend.* **1882**, 863.
[3] *Dingl. Polyt. Journ.* **1865**, 231.
[4] *Berg-Hüttenztg.* **1880**, 121.
[5] l. c.
[6] l. c.
[7] *Ann. Pharm.* **1862**.
[8] l. c.
[9] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1887**, 213.



triertes Ammoniak fliefsen liefs. Er erhielt dabei einen Körper von hellgelber Farbe, der nach seinen Analysen 16.35 % Gesamtsauerstoff haben soll, also dem Pentoxyd entspräche. LORCH[1] hat diesen Versuch nachgeprüft, erhielt auch ein Produkt gleichen Aussehens; eine genaue Analyse mit Bestimmung des Sauerstoffes ergab jedoch 0.81 % O, 0,64 % H_2O und 98.18 % Bi_2O_3, also bei weitem kein Pentoxyd.

MUIR schliefslich giebt an, dafs die Wismutsäure auf 120° erhitzt, alles Hydratwasser abgiebt, ohne dabei Sauerstoff zu verlieren, so dafs reines Bi_2O_5 zurückbleibt.

3. Wismuttetroxyd und seine Hydrate.

Trotzdem dieses Oxyd als das Analogon zum Bleisuperoxyd eine grofse Wahrscheinlichkeit für sich hat und auch seine Darstellung nach den verschiedensten Methoden beschrieben worden ist, war doch auch seine Existenz nicht unbestritten. Das Dihydrat des Tetroxyds will zuerst ARPPE[2] gefunden haben, und zwar giebt er an, es entstehe bei der Einwirkung von Kali auf eine, freies Chlor enthaltende Wismutsalzlösung in der Kälte als gelber Niederschlag, der sich beim Kochen unter Wasserabgabe in einen braunen Körper verwandele, der das Anhydrid Bi_2O_4 darstelle. SCHRADER hat diese Angaben nachgeprüft und gefunden, dafs dieser gelbe Niederschlag nichts weiter als unreines Trioxyd ist, das ungenügend ausgewaschen — also auch unterchlorigsaures Alkali enthaltend —, durch Kochen mit diesem sich teilweise oxydiere und in einen braunen Körper verwandele. SCHRADER giebt dafür aber genaue Vorschriften zur Darstellung von Wismuttetroxyd, Bi_2O_4, wie auch von $Bi_2O_4.2H_2O$. Er erhält das Tetroxyd, indem er Chlor in siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.055, in der Wismutoxyd suspendiert ist, einleitet. Das braune Reaktionsprodukt ist ein Gemisch von Tetroxyd und Trioxyd, letzteres sowie anhaftendes Kali kann durch Digerieren des Gemenges mit verdünnter Salpetersäure entfernt werden, so dafs wasserfreies Bi_2O_4 zurückbleibt, und zwar in proportional steigender Quantität zu dem bei dem Prozefs angewandten Überschufs von Kali zum Wismutoxyd, ohne indessen bis zu einem aus reinem Tetroxyd bestehenden Reaktionsprodukt gelangen zu können.

---

[1] l. c.

[2] l. c.

Das Dihydrat, ein orangegelbes Pulver, erhielt SCHRADER als das Produkt der Einwirkung kochender konzentrierter Salpetersäure auf die Körper, die beim Einleiten von Chlor in eine siedende Kalilauge vom spec. Gew. 1.385 erhalten werden. Auch hier wuchs die Ausbeute mit dem steigendem Überschufs von Lauge im Verhältnis zum Oxyd.

FREMY[1] giebt an, das wasserfreie Tetroxyd rein erhalten zu haben, indem er Wismutoxyd mit Soda erhitzte, das hierbei entstehende Produkt ist alkalihaltig; kocht man es aber mit einem Überschufs von Soda, so erhält man reines Bi_2O_4 von der Farbe des Bleisuperoxyds.

MUIR[2] will durch Erhitzen der Wismutsäure auf 180° ein homogenes Produkt, der Formel Bi_2O_4 entsprechend, erhalten haben, sowie das Monohydrat $Bi_2O_4.H_2O$ durch kurze Einwirkung von starker Salpetersäure auf den bei der Darstellung der Wismutsäure zuerst entstehenden chokoladefarbenen Körper, und schliefslich beschreibt WERNICKE,[3] dafs bei der Elektrolyse einer Lösung von Wismutoxyd in alkalischer Tartratlösung sich an der Anode schwarzes $Bi_2O_4.2H_2O$ niederschlägt. Da sich die Angaben SCHRADER's und WERNICKE's, was die Farbe des Dihydrats betrifft, sowie die SCHRADER's und MUIR's bezüglich der verschiedenen Hydratstufen des Tetroxyds widersprechen, so wurden auch diese Versuche wiederholt und nachgeprüft.

4. Über Bi_4O_7 und Bi_4O_9.

Es bleibt jetzt noch übrig, kurz auf die von einigen Autoren beschriebenen Zwischenstufen hinzuweisen.

ARPPE[4] stellte für den durch Kochen seiner Wismutsäure mit konzentrierter Salpetersäure zurückbleibenden schwerlöslichen orangegelben Niederschlag die Formel $Bi_4O_7H_2O$ auf und HOFMANN und GEUTHER wollen durch Behandlung ihrer sog. Bismutyl-Bismutate mit Essigsäure die andere Zwischenstufe Bi_4O_9 gefunden haben. Da diese beiden Angaben mit anderen, wie denen von SCHRADER u. a. im Widerspruch stehen, auch die Vermutung, dafs ARPPE und HOF-

[1] *Compt. rend.* 1842, 1108.
[2] l. c.
[3] *Pogg. Ann.* 1870, 98.
[4] l. c.

soweit sie bekannt sind, die mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften mit, indem er meist von jeder Notiz das Citat angiebt. Obschon Verf. seinem Buche einen praktischen Charakter zu geben bestrebt war, so hat er doch auch versucht, in einem ersten Kapitel (52 Seiten) die Legierung von dem allgemeinen Standpunkt aus zu betrachten. Nach der Ansicht des Ref. aber hat Verf. diesen ersten Teil seiner Arbeit nicht so gut zu lösen vermocht, wie den anderen. Statt die angeführten allgemeinen Thatsachen und die von den verschiedenen Forschern gezogenen theoretischen Schlufsfolgerungen auf Grund der modernen Theorien der Lösungen und des chemischen Gleichgewichts kritisch zu beleuchten, hat sich der Verf. begnügt, die verschiedenen Angaben so wie er sie fand zu geben. Infolgedessen findet man speziell in diesem ersten Kapitel und auch hier und da in dem Buche manche widersprechenden Angaben, welche unbefangenen Lesern gewifs das Studium des Gegenstandes nicht gerade erleichtern.

So sagt er z. B. auf Seite 6 und 7 richtig, dafs die Legierungen im allgemeinen als Mischungen zweier oder mehrerer Körper zu betrachten sind, so wie die Salzmischungen und die Salzlösungen, und dafs die Schmelztemperaturkurve den Löslichkeitskurven entspricht; daraus folgert er, wieder ganz richtig, dafs, wenn die Kurve der Schmelztemperaturen der Legierungen zweier Metalle nur aus zwei Teilen besteht, keine Verbindung zwischen beiden Körpern stattfindet, nur wenn die Kurve dagegen stetig verläuft, dafs man mit einer isomorphen Mischung zu thun hat.

Auf Seite 9 aber giebt er unter anderem an, dafs die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Bleis durch Zinn und Silber eine Thatsache ist, welche für das Vorhandensein von chemischen Verbindungen in den Legierungen spricht. Die Unrichtigkeit dieser Auffassung ist evident und die auf Seite 61 angegebene Schmelztemperaturkurve der Blei-Zinnlegierungen spricht deutlich dagegen. In ähnlicher Weise widerspricht das, was der Verf. auf Seite 56 von den Antimon-Bleilegierungen sagt, dem auf Seite 7 Gesagten und ist aufserdem mit der Figur auf Seite 55 nicht im Einklang. Ebenso ist das auf Seite 49 und 50 geschilderte Erstarren der Legierungen nicht ganz richtig gedeutet, wie der Verf. aus dem ersten Bande des Ostwald'schen Handbuches der allgemeinen Chemie leicht ersehen kann.

Unter den auf Seite 9 gegebenen Gründen, welche für das Vorhandensein chemischer Verbindungen in den Legierungen sprechen sollten, sind manche bedeutungslos, wie z. B. die Beobachtung, dafs das Kupfer sich in geschmolzenem Zinn, das Silber in geschmolzenem Blei auflöst, d. h. bei Temperaturen, die weit niedriger sind als die Schmelztemperaturen des Kupfers und des Silbers.

Aber obschon das Buch nach dem Ref. in chemischer Hinsicht viel genauer sein könnte, so ist doch der allgemeine Eindruck, den man von der Lektüre behält, gut und die Sorgfalt, die der Verf. dazu verwendet hat, aufrichtig zu loben.

Zahlreiche Tabellen machen ferner das Buch wertvoll und vier Register erleichtern das Nachschlagen derselben ungemein. Die französische und die englische Litteratur sind berücksichtigt worden, die deutsche nur unvollständig und aus zweiter Hand.

Die Ausstattung des Buches ist sehr schön, elegant und sauber und nur durch das beigefügte Bücherverzeichnis des Verlegers verdorben. *Miolati.*

Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde.

Von

CHRISTIAN DEICHLER.

Einleitung.

Schon im Jahre 1818 wurden von BRANDES und BUCHHOLZ Oxyde des Wismuts gefunden, die mehr Sauerstoff enthalten als das gewöhnliche Trioxyd, anfangs ohne eine bestimmte Formel für sie in Anspruch zu nehmen, bald jedoch wurden von verschiedenen Forschern eingehende Arbeiten unter Angabe der Formeln und Darstellungsweisen veröffentlicht. Merkwürdigerweise ergab fast jede Arbeit andere Resultate und jede folgende vergröfserte die Verwirrung und die Schwierigkeit, ein klares Urteil über die Zahl der vorhandenen Oxyde, ihre Zusammensetzung und Darstellungsweisen zu gewinnen. Infolgedessen findet man in den Lehrbüchern eine Fülle sich oft direkt widersprechender Angaben über diesen Gegenstand vereinigt. So sind nicht allein Bi_2O_4 und Bi_2O_5, sowie deren Mono- und Dihydrate wie $Bi_2O_4H_2O$, $Bi_2O_4.2H_2O$, $Bi_2O_5H_2O$ und $Bi_2O_5.2H_2O$ beschrieben worden, sondern auch die Zwischenglieder, wie Bi_4O_7 und Bi_4O_9 teils wasserfrei, teils in Verbindung mit Wasser. Indessen war auch nicht ein einziges aller dieser Oxyde völlig unbestritten, am meisten teilten sich die Meinungen über die Existenz von $Bi_2O_5H_2O(HBiO_3)$, der sogenannten Wismutsäure, die manche als solche, andere nur in der Form ihrer Alkalisalze, andere überhaupt nicht erhalten konnten, und alle diese Produkte im Grofsen und Ganzen nach derselben Darstellungsweise. Als ein Mangel aller dieser Arbeiten mufs es bezeichnet werden, dafs einmal die Bedingungen, unter denen bestimmte Körper entstanden, entweder nicht genau angegeben sind, oder nicht genau eingehalten wurden; sodann waren in allen Fällen

sondern sogar etwas oxydierende Wirkung hat,[1] ebenso verhält es sich mit der von ihm beschriebenen Einwirkung der Wismutsäure auf H_2O_2, daſs nämlich diese nicht ganz reduziert werde, sondern ein gelbes, Jodkaliumstärkekleister blau färbendes Oxyd hinterlasse, das als eine Verbindung von Wismutoxyd mit Wismutpentoxyd aufgefaſst werden könne. — Wie in neutraler Lösung Mangandioxydhydrat durch Wasserstoffsuperoxyd nie vollständig reduziert wird, so wird auch die Wismutsäure nicht vollständig zersetzt, indem sich schlieſslich die reduzierende und oxydierende Wirkung des H_2O_2 einander die Wage halten. So läſst es sich erklären, daſs eine kleine Menge Wismutsäure in neutraler Lösung eine groſse Menge von Wasserstoffsuperoxyd zerstört, bei meinen Versuchen fand ich, daſs etwa 3—4 mal so viel Wasserstoffsuperoxyd zerstört wurde, als dem aktiven Sauerstoff in der Wismutsäure entsprach.

Die zurückbleibenden Oxyde dürften allerdings kaum einheitliche Verbindungen von Bi_2O_3 und Bi_2O_5 darstellen.

Stand nur eine kleine Menge Substanz zur Verfügung, wie bei den elektrolytischen Schalenbeschlägen, die sich auſserdem nicht ablösen lieſsen, so wurde die Bunsen'sche Methode auch in der Weise modifiziert, daſs das durch Salzsäure gebildete Chlor nicht durch Überdestillieren in eine mit Jodkaliumlösung gefüllte Vorlage geleitet ward, sondern der gewogene Schalenbeschlag wurde in der Schale selbst mit Jodkaliumlösung überschichtet, und dann das Superoxyd in der Schale mit Salzsäure zersetzt. Wurde bei dem Prozeſs die Schale noch gekühlt, so fand kein nennenswerter Verlust an Jod statt, welches dann wie gewöhnlich durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt wurde. Vergleichende Versuche zwischen diesem und dem Destillationsverfahren ergaben hinreichend übereinstimmende Resultate, so daſs in den angegebenen Fällen diese einfache Methode meist angewandt wurde.

Weniger gute Resultate wurden mit einem vierten Verfahren erzielt, der Sauerstoffbestimmung mit Eisenoxydulsulfatlösung. Die Superoxyde lösen sich in angesäuerter Ferrosulfatlösung unter Oxydation des Salzes auf und konnte bei Zusatz einer gemessenen Menge Eisensulfat nach Beendigung der Reaktion der unzersetzte Rest mit Permanganat zurücktitriert und daraus der aktive Sauerstoff berechnet werden. Da aber die gefundenen Daten nicht besonders

[1] War das Oxyd nicht rein ausgewaschen und alkalihaltig, so ist die oxydierende Wirkung noch stärker.

gut untereinander übereinstimmten, so wurde dies Verfahren nicht weiter benutzt.

Die Wasserbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dafs eine gewogene Substanzmenge im Schiffchen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, durch welche völlig trockne Luft strömte, erhitzt wurde. Das entweichende Wasser konnte dann in einer vorgelegten Chlorcalciumröhre aufgefangen und gewogen werden.

Die Wismutbestimmung geschah auf verschiedene Weise. War die Substanz völlig alkalifrei, so wurde eine gewogene Menge Substanz in einem Tiegel einfach bis nahe zum Schmelzen erhitzt und das Zurückbleibende als Bi_2O_3 gewogen und bestimmt. Bei einem Gehalt an Alkali wurde die Substanz in Salzsäure gelöst, und das Wismut entweder direkt mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und als Bi_2O_3 gewogen, oder aber das Wismut wurde zuerst als Bi_2S_3 durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, abfiltriert, der Niederschlag in Salpetersäure wieder aufgelöst und jetzt mit kohlensaurem Ammon gefällt. Beide Methoden gaben völlig übereinstimmende Resultate.

Das Alkali wurde stets durch Eindampfen des Filtrats mit Schwefelsäure in bekannter Weise in neutrales Sulfat übergeführt und als solches gewogen.

Experimenteller Teil.

1. Versuche zur Darstellung der Wismutsuperoxyde und der Wismutsäure durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Bi_2O_3 in Kalilauge.

Um die noch immer offene Frage bezüglich der Darstellbarkeit der Wismutsäure der Lösung näher zu bringen, sowie die Verhältnisse kennen zu lernen, unter denen die verschiedenen Oxyde entstehen, war es nötig, ganz systematisch vorzugehen. Daher wurden in einer Reihe von Versuchen die verschiedenen Versuchsbedingungen ausprobiert.

I. 5 g Bi_2O_3 wurden in der 5fachen Menge einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.05 suspendiert und in der Kälte Chlor eingeleitet. Es erfolgte keine wesentliche Farbenänderung. Das Produkt wurde kalt ausgewaschen, bis keine Alkalireaktion mehr nachweisbar war und dann getrocknet. Es wurde eine Sauerstoffbestimmung gemacht,

die aber nur unbestimmbare Spuren aktiven Sauerstoffes ergab, so dafs die Substanz im wesentlichen als nicht verändertes Bi_2O_3 angesehen werden kann.

II. Die Versuchsbedingungen wie I., nur statt der 5fachen die 10fache Menge an Lauge vom spez. Gew. 1.35. Das Resultat war dasselbe.

III. 5 g Bi_2O_3 wurden in der 20fachen Menge einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.52 suspendiert und unter Kühlen Chlor eingeleitet. Es resultierte ein dunkelgelbes Produkt, das ausgewaschen unhomogen aussah und analysiert zwar ganz geringe Mengen aktiven Sauerstoffes enthielt, aber auch noch zum allergröfsten Teil aus reinem Bi_2O_3 bestand.

Damit dürfte die Angabe SCHRADER's, dafs unterchlorigsaures Alkali in der Kälte nicht (oder nur sehr wenig) auf Wismutoxyd einwirkt, bestätigt sein, diejenige von ARPPE jedoch widerlegt, dafs nämlich Kali in einer freies Chlor enthaltenden Wismutsalzlösung in der Kälte einen gelben Niederschlag von $Bi_2O_4.2H_2O$ bewirke.

Da die Versuche von HEINTZ sowohl wie die von SCHRADER übereinstimmend zeigen, dafs man bei einer mittleren Temperatur von 50—60° bei den verschiedensten sonstigen Bedingungen zu keinen homogenen Körpern gelangt, so wurden diese Versuche hier übergangen und gleich siedende Lauge angewandt. Aufserdem wurde stets mit Wismutoxyd, nicht mit Oxydhydrat gearbeitet, da dieses durch heifse Lauge doch sofort in das wasserfreie Oxyd übergeht und daher stets dieselben Resultate ergiebt wie dieses.

I. 10 g Bi_2O_3 wurden in 50 g KOH vom spez. Gew. 1.05 suspendiert, zum Sieden erhitzt und in die Lauge Chlor eingeleitet, so lange, bis das sich allmählich von gelb zu orange und dann zu braun färbende Oxyd nicht mehr veränderte. Es wurde dann ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, sodann über H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet. Es war jedoch nicht ganz homogen und zeigte besonders unter dem Mikroskop noch hellgelbe Partikel, so dafs es zwecklos erschien, den Körper so zu analysieren. Es wurde deshalb nach dem Beispiel SCHRADER's mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei schliefslich ein auch unter dem Mikroskop homogener dunkelbrauner Körper zurückblieb, der etwa 20% des ursprünglichen darstellte. Er wurde ausgewaschen, über P_2O_5 und Schwefelsäure getrocknet und analysiert:

Angewandte Substanz:		Gefunden.
1.000 g entwickelten 0.5171 g $J = 0.03277$ g O	=	3.27 % O.
0.8245 g enthielten 0.7956 g Bi_2O_3		96.5 „ Bi_2O_3.
0.8245 g enthielten Spuren von Wasser.		

Es entspricht dieser Körper also der Formel Bi_2O_4, welcher 3.3 % O und 96.7 % Bi_2O_3 verlangt.

II. Ebenso wie I. ausgeführt, aber mit 100 g KOH vom spez. Gew. 1.05, ergab im wesentlichen dasselbe Resultat, doch blieb nach dem Behandeln der Reaktionsmasse mit Salpetersäure ein gröfserer Rückstand von Bi_2O_4 zurück.

III. 10 g Bi_2O_3 in 250 g KOH spez. Gew. 1.35 suspendiert, zum Sieden erhitzt und Chlor eingeleitet, ergab in der Reaktion dasselbe Resultat. Indessen scheinen diese Bedingungen, was die quantitative Ausbeute anbelangt, weit günstiger zu sein, als die vorhergehenden, doch gelang es mir trotz vielfacher Versuche nicht, ein Produkt zu erhalten, das ganz homogen war und somit die Säurebehandlung hätte entbehren können. Günstiger noch als verdünnte Salpetersäure, erwies sich konz. Essigsäure, sofern sie in der Kälte angewandt wurde, warme Essigsäure löste unter Sauerstoffentwickelung auch einen beträchtlichen Teil des Tetroxyds auf, selbst verdünnte, heifse Essigsäure wirkt schon stark zersetzend auf Bi_2O_4 ein, unter Bildung von löslichem Wismutacetat und freiem Sauerstoff. Auch bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure tritt unter Bildung von löslichem Wismutnitrat eine Sauerstoffentwickelung auf, die aber wohl nicht, wie Schrader meint, daher herrührt, dafs ein höheres Oxyd als Bi_2O_4 unter Sauerstoffabgabe zersetzt wird und dafs Bi_2O_4 als das Endprodukt dieser Zersetzung anzusehen sei, sondern die Sauerstoffentwickelung rührt von der Zersetzung des Tetroxyds selbst her. Auch hört dieselbe nach dem Herauslösen des Trioxyds nicht auf, sondern geht gleichmäfsig weiter, bis alles Tetroxyd vollständig in Lösung gegangen ist. Die Substanzmenge verringert sich ferner bei der Säurebehandlung nicht erst, nachdem sich etwa inzwischen durch Zersetzen höherer Oxyde Tetroxyd gebildet hat, sondern schon mit Beginn der Einwirkung. Auch ist im Anfang die Sauerstoffentwickelung nicht stärker, was der Fall sein müfste, wenn eine gleichzeitige Zersetzung höherer Oxyde in Tetroxyd und von Tetroxyd in lösliches Nitrat stattfände. Enthielte schliesslich das Reaktionsprodukt Wismutsäure, so würde diese (siehe unten) von verdünnter Salpetersäure kaum angegriffen und müfste das

Produkt ein Gemenge sein, was nach den analytischen Daten auch nicht der Fall ist. Ich kann daher SCHRADER's Angaben dahin modifiziert bestätigen und erweitern:

I. Durch Kochen von Bi_2O_3 mit unterchlorigsaurem Kali, oder was dasselbe ist, durch Einleiten von Chlor in eine siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.05—1.35, in der Wismutoxyd suspendiert ist, entsteht ein Gemenge von Tetroxyd und Trioxyd, und zwar steigt darin der Gehalt an Tetroxyd proportional mit dem spez. Gew. der Lauge und deren Überschufs zum Wismutoxyd.

II. Durch Behandeln des Gemenges mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme, oder mit Eisessig in der Kälte läfst sich das der Formel Bi_2O_4 entsprechende, wasserfreie Oxyd isolieren, dasselbe ist aber nicht als das Endzerzetzungsprodukt einer höheren Oxydationsstufe zu betrachten. —

In konzentrierter Salpetersäure ist das Tetroxyd leicht und ganz löslich.

Die nächsten Versuche beschäftigen sich jetzt mit der Darstellung der höchsten Oxydationsstufe des Wismuts, der Wismutsäure.

Zu diesem Zweck wurde Chlor in eine siedende Kalilauge mit einem spez. Gew. ansteigend von 1.38—1.52, in der Wismutoxyd in verschiedener Quantität suspendiert war, eingeleitet.

I. 10 g Bi_2O_3 wurden in 100 g KOH vom spez. Gew. 1.38 ($Bi_2O_3 : KOH = 1 : 4$) zum Sieden erhitzt und Chlor eingeleitet. Es resultierte ein braunrotes Reaktionsprodukt, das unter dem Mikroskop aber nicht einheitlich aussah, darum auch nicht analysiert wurde; zumal auch SCHRADER und MUIR angeben, dafs ihre auf diese Weise dargestellten Reaktionsprodukte stets Gemenge waren.

Bei der Einwirkung heifser, konz. Salpetersäure löste sich der gröfste Teil glatt auf, es entwickelte sich reichlich Sauerstoff und ein gelbes Pulver blieb zurück, das ausgewaschen und über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet, folgende Resultate ergab:

Angewandte Substanz:			Gefunden:
0.5000 g	entwickelten	0.2562 g J = 0.01613 g O	= 3.23 % O.
0.5000 g	enthielten	0.4517 g Bi_2O_3	= 90.34 „ Bi_2O_3.
0.6284 g	entwickelten	0.3165 g J = 0.0199 g O	= 3.174 „ O.
0.6284 g	enthielten	0.0415 g H_2O	= 6.6 „ H_2O.

Im Mittel also 90.34 % Bi_2O_3, 3.20 % O und 6.6 % H_2O. Die vorliegende Verbindung dürfte demnach wohl $Bi_2O_4 . 2H_2O$ sein, die 3.1 % O, 89.9 % Bi_2O_3 und 7.0 % H_2O verlangt.

Die Ausbeute betrug hierbei aber nur ca. 10—15% des Reaktionsproduktes, alles übrige löste sich in der Salpetersäure auf.

Wurde das Reaktionsprodukt, statt mit konzentrierter, mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, so resultierte statt des orangegelben Pulvers ein gelbbraunes, das ausgewaschen und über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet folgende analytische Daten ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.000 g	0 4745 g J = 0.2991 g O	= 2.99% O.
1.000 g	0.9435 g Bi_2O_3	= 94.3 „ Bi_2O_3.
1.000 g	0.0331 g K_2SO_4	= 1.9 „ K_2O.
0.5900 g	0.0083 g H_2O	= 1.4 „ H_2O.

Für diese Zahlen läfst sich keine annehmbare Formel aufstellen und ist das Produkt auch nicht einheitlich. Es scheint ein Gemenge von Bi_2O_4, $Bi_2O_4.2H_2O$ und etwas Kali zu sein. Mit konz. Säure behandelt, löst sich das Tetroxyd auf und das beigemischte höhere Oxyd zersetzt sich in $Bi_2O_4.2H_2O$. Somit bestätigt sich auch die zweite Angabe Schrader's, dessen Resultate sich überhaupt als sehr zuverlässig erwiesen haben, dafs nämlich als Endprodukt der bei einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.385 entstehenden Körper — mit heifser, starker Salpetersäure — das Dihydrat des Tetroxyds $Bi_2O_4.2H_2O$ entsteht, und hinzusetzen möchte ich, dafs das Reaktionsprodukt bei dem spez. Gew. der Lauge von 1.385 und dem Verhältnis $KOH : Bi_2O_3 = 4 : 1$, noch in der Hauptsache Bi_2O_4 ist, welches aber, wie die ferneren Versuche ergaben, bei steigender Konzentration und wachsendem Überschufs an Lauge abnimmt, zu Gunsten des Körpers, der sich mit konz. Salpetersäure zu $Bi_2O_4.2H_2O$ zersetzt.

Es läfst sich nun auch unschwer erklären, wie das von Muir[1] beschriebene $Bi_2O_4.H_2O$, das er aus dem braunen Zwischenprodukt bei der Wismutsäure-Darstellung durch ganz kurze Einwirkung von starker Salpetersäure erhalten hat, zu verstehen ist. Dieses intermediäre Produkt enthielt eben noch sehr viel Bi_2O_4 (braune Farbe!), gemengt mit der höchsten Oxydationsstufe; durch nur kurzes Kochen wurde nicht alles Bi_2O_4 gelöst und es blieb ein Gemisch von Bi_2O_4 und $Bi_2O_4.2H_2O$ zurück, das, zufällig zu gleichen Teilen, der Formel $Bi_2O_4H_2O$ entspricht.

Schrader konnte bei einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.385 in der Siedhitze und im Verhältnis von KOH zu Bi_2O_3 wie 6 : 1 keine Wismutsäure erzielen, er erhielt vielmehr nur eine gröfsere Aus-

[1] l. c.

beute an $Bi_2O_4.2H_2O$. Da MUIR wiederholt angiebt, daſs es zur Darstellung der Säure sehr wesentlich sei, einen sehr groſsen Überschuſs an Alkali[1] zu haben, so wurde folgender Versuch angestellt.

III. 10 g Bi_2O_3 wurden in 500 g KOH vom spez. Gew. 1.397 ($Bi_2O_3 : KOH = 1 : 20$) suspendiert, zum Sieden erhitzt und Chlor eingeleitet. Diesmal wurde das Oxyd sehr schnell braun und schlieſslich dunkelscharlachrot. Als sich die Farbe nicht mehr änderte, ward der Versuch abgebrochen und nun das erhaltene Produkt nach den Angaben MUIR's zuerst mit starker Salpetersäure kurz gekocht, wobei es hellscharlachrot wird, dann mit verdünnter Salpetersäure und schlieſslich mit Wasser nachgewaschen, und über H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet.

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.000 g	0.8868 g J = 0.0562 g O	= 5.6 % O.
1.000 g	0.9007 g Bi_2O_3	= 90.07 „ Bi_2O_3.
0.8192 g	0.0332 g H_2O	= 4.1 „ H_2O.
0.8192 g	0.0074 g K_2SO_4	= 0.39 „ K_2O.

Wie man sieht, ist dies immer noch keine reine Wismutsäure, doch ist schon etwa 85 % davon darin enthalten, der Rest ist gröſstenteils $Bi_2O_4.2H_2O$ und etwas Kali.

Nach dieser Richtung wurde eine ganze Reihe von Versuchen unternommen. MUIR giebt an, daſs das Reaktionsprodukt ein Gemenge von $HBiO_3$, niederen Oxyden und Kali sei, welch letzteres sich durch Auskochen mit Wasser entfernen lasse. Zu diesem Zweck wurde eine Probe eines auf die angegebene Weise hergestellten Produktes mehrere Tage lang mit kochendem Wasser behandelt, ohne indessen frei von Kali zu werden. Es entspricht dies auch der Angabe von BERZELIUS, daſs sich das Alkali auch durch tagelanges Kochen nicht ganz entfernen lasse.

Da aber beim Auswaschen mit kaltem Wasser das durchlaufende Wasser sehr bald alkalifrei wird, so lag der Gedanke nahe, daſs das Kalium chemisch, wenn auch locker, gebunden sei, und daſs das Reaktionsprodukt nicht Wismutsäure, sondern wismutsaures Kalium darstelle, dem noch niedere Oxyde beigemengt sind. Es wurde deshalb darnach getrachtet, ein Produkt zu erhalten, das keine niederen Oxyde mehr enthielt. Zu diesem Behuf wurde einmal ein 40 facher Überschuſs von KOH spez. Gew. 1.40 genommen, wo-

[1] Bestimmte Angaben betreffend den Überschuſs von KOH macht MUIR leider nicht.

durch es ermöglicht wurde, sehr lange Chlor einzuleiten; dann wurde ein Produkt der wiederholten Einwirkung von Chlor und einer Lauge vom spez. Gew. 1.4 im 20 fachen Überschufs unterworfen. In beiden Fällen resultierten schön scharlachrote und recht homogen aussehende Körper, die mit Wasser von 0° gewaschen wurden, um Zersetzung zu vermeiden, dann über H_2SO_4 getrocknet. Das beste Resultat aus der Reihe war:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.000 g	0.6727 g J = 0.0423 g O	= 4.23 °/₀ O.
1.000 g	0.7928 g Bi_2O_3	= 79.28 „ Bi_2O_3.
1.000 g	0.2581 g K_2SO_4	= 13.9 „ K_2O.
0.5000 g	0.00175 g H_2O	= 3.5 „ H_2O.

Wasserfrei berechnet ergeben sich hieraus folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für $KBiO_3$:
O	= 4.4 °/₀	5.4 °/₀
Bi_2O_3	= 82.2 „	78.6 „
K_2O	= 14.4 „	15.9 „

Es scheint demnach nicht möglich zu sein, ein ganz homogenes Produkt zu erhalten, das frei von niederen Oxyden ist, doch spricht der hohe Kaligehalt für die darin enthaltene Verbindung $KBiO_3$. Aus diesen Körpern konnte jedoch Wismutsäure erhalten werden, die wenig $Bi_2O_4.2H_2O$ enthielt.

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.0000 g	0.9027 g J = 0.0572 g O	= 5.72 °/₀ O.
1.0000 g	0.9077 g Bi_2O_3	= 90.77 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.0381 g H_2O	= 3.81 „ H_2O.

Die Wismutsäure verlangt 6.2 °/₀ O, 90.2 °/₀ Bi_2O_3 und 3.5 °/₀ H_2O.

Somit bestätigen sich ziemlich die Angaben Muir's in betreff der Darstellbarkeit der Wismutsäure, wenngleich es mir nicht gelang, ganz reine Wismutsäure zu erhalten. Da er keine Sauerstoffbestimmungen ausgeführt hat, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs auch seine Produkte nicht den erforderlichen Sauerstoffgehalt besafsen. Das Erfordernis zur Darstellung des höchst oxydierten Körpers ist eben der bedeutende Überschufs an Lauge. Schrader arbeitete mit einem Verhältnis von $KOH : Bi_2O_3 = 6 : 1$ und konnte dabei keinen roten Körper erhalten. Einmal wandte er ein Verhältnis 10 : 1 an und erhielt auch schon ein weit besseres Resultat. Das Reaktionsprodukt wies bereits 3.57 °/₀ O, 83.8 °/₀ Bi_2O_3, 8.46 °/₀

K_2O und 3.9 % H_2O auf. Gerade diesen Körper hat er aber nicht weiter verarbeitet und nicht versucht, daraus die Säure zu isolieren.

Das Mifslingen der Versuche SCHRADER's, die Wismutsäure darzustellen, liegt also an dem von ihm zu gering gewählten Überschufs von Kalilauge.

Was nun die Versuche von HEINTZ betrifft, so läfst sich aus dessen nicht übereinstimmenden Resultaten kein Widerspruch ableiten, da er bei einer Temperatur von 50—60° arbeitete, wobei eben Gemische entstehen.

Die Versuche und Resultate von HOFMANN und von LORCH lassen sich aber schon ganz und gar nicht mit denen von MUIR, ARPPE u. a. vergleichen und in Parallele stellen, wie das von LORCH fälschlicherweise geschehen ist, da dieselben unter zu verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt worden sind.

HOFMANN hatte, um die Bildung von Chlorat zu vermeiden und die von unterchlorigsaurem Salz zu begünstigen, das Chlor in die kalte Suspension eingeleitet, bis die Alkalinität der Lauge verschwunden war, setzte dann wieder Alkali im Überschufs zu und kochte das ganze jetzt auf. Es resultierten dann kalihaltige Körper, die sich in konzentrierter Salpetersäure auflösen und für die HOFMANN die Formel $xKBiO_3 + yBi_2O_5$ aufstellt, doch ergaben die Versuche von LORCH, dafs der Sauerstoffgehalt für diese Formel viel zu gering ist, dieselbe mithin nicht aufrecht erhalten werden kann. Nach den neueren Untersuchungen von OETTEL u. a. entsteht auch beim Einleiten von Chlor in heifse Lauge zuerst unterchlorigsaures Salz und erst durch weiteres Einwirken von Chlor auf dieses Chlorat.

Nun findet aber das primär entstehende Hypochlorid sofort einen Angriffspunkt in dem suspendierten Wismutoxyd, dieses höher oxydierend, so dafs eine Bildung von Chlorat gar nicht zu befürchten steht. Während also in diesem Fall unterchlorigsaures Kali in statu nascendi auf das Oxyd einwirkt, findet bei dem HOFMANN-LORCH'schen Verfahren ein Kochen des sich primär bildenden Kaliumbismutats mit Chlorat und besonders mit freiem Ätzkali statt. Nun tritt aber, wie ich unten noch zeigen werde, durch Kochen von Wismutsäure (resp. Bismutat) mit starker Lauge ein Sauerstoffverlust unter gleichzeitigem Eintritt von Kali ein.

Es ist klar, dafs die so erhaltenen Resultate nicht mit den anderen verglichen werden dürfen, ebensowenig wie sie als Gegenbeweis dienen können.

MUIR empfiehlt für die Darstellung der höchsten Oxydationsstufe als am günstigsten eine Kalilauge vom spez. Gew. 1.385. Nach meinen Versuchen ist bei dieser Konzentration dem Reaktionsprodukt noch ziemlich viel Bi_2O_4 beigemengt und enthielt ich die besten Ausbeuten mit einer Lauge von 1.40—1.45 spez. Gew. ARPPE giebt nun an, seine Wismutsäure bei Anwendung einer so starken Lauge erhalten zu haben, daſs sie beim Erkalten erstarrt; es entspricht das ungefähr dem spez. Gew. zwischen 1.53 und 1.63, also einem Gehalt an KOH zwischen 49 und 57 %.

Ich machte mehrere Versuche mit KOH vom spez. Gew. 1.53—1.6. (Bi_2O_3 : KOH = 1 : 20) und erhielt braunrote Körper, die beim kurzen Kochen mit konz. Salpetersäure nicht kalifrei erhalten werden konnten. Eine Analyse ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.000 g	0.6667 g J = 0.0420 g O	= 4.2 % O.
1.000 g	0.8759 g Bi_2O_3	= 87.6 „ Bi_2O_3.
1.000 g	0.1110 g K_2SO_4	= 6.0 „ K_2O.
0.9511 g	0.0237 g H_2O	= 2.5 „ H_2O.

also sowohl zu sauerstoffarm, als auch keineswegs kalifrei; wurde länger gekocht, so resultierte ein zwar kalifreier, doch für $HBiO_3$ bedeutend zu wenig Sauerstoff haltender rotgelber Körper. Über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet ergab ein derartig hergestelltes Präparat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.0000 g	0.7740 g J = 0.0489 g O	= 4.9 % O.
1.0000 g	0.8986 g Bi_2O_3	= 89.9 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.0483 g H_2O	= 4.8 „ H_2O.

		Atome:	
O	= 4.9 %	8	8O
Bi_2O_3	= 89.9 „	5	$5Bi_2O_3$
H_2O	= 4.8 „	7	$7H_2O$

$$= 3(Bi_2O_5.H_2O) + 2(Bi_2O_4.2H_2O).$$

Es ergiebt sich hieraus, daſs der so erhaltene Körper ein Gemenge ist, welches sehr annähernd auf 3 Mol. Wismutsäure 2 Mol. Tetroxyddihydrat enthält. Auch die Versuche SCHRADER's mit derartig konz. Lauge führten zu anderen Resultaten, als mit solcher vom spez. Gew. 1.38; er erhielt mit konz. Salpetersäure einen Körper: Bi = 81.2 %, O = 13.7 %, H_2O = 5.16 % und berechnet dafür die Formel $Bi_2O_3.3Bi_2O_5 + 6H_2O$.

Diese Formel läſt sich indes auch anders auffassen, und zwar als $2(Bi_2O_4.2H_2O) + 2(Bi_2O_5H_2O) = (Bi_8O_{18}.6H_2O)$, stellt also ein Ge-

Einleiten von Chlor in eine Suspension von Bi_2O_3 in KOH.

Spez. Gewicht der Lauge	Temperatur	KOH : Bi_2O_3	Reaktionsprodukt	Es entsteht durch Einwirkung von verd. heifser HNO_3	Es entsteht durch Einwirkung von konz. heifser HNO_3	Bemerkungen über Ausbeute u. s. w.
1.05—1.5	15°	Jedes Verhältnis	Unverändertes Bi_2O_3.	—	—	—
1.05—1.35	95—100°	10—20 : 1	Gemenge von Bi_2O_4 und Bi_2O_3.	Bi_2O_4.[1]	Löst sich auf.	[1] Die Ausbeute nimmt mit dem Überschufs und der Konzentration der Lauge zu.
1.35—1.38	Leicht siedend (100—110°)	10—20 : 1	Gemenge von $KBiO_3$, Bi_2O_4 und Bi_2O_3.	Gemenge von Bi_2O_4 und $Bi_2O_4.2H_2O$	$Bi_2O_4.2H_2O$.[1]	[1] In ganz kleiner Ausbeute.
1.39—1.5	Leicht siedend (110—120°)	20—30 : 1	Gemenge von $KBiO_3$, niederen Oxyden und Wasser.[1]	Unhomogene Gemische von Bi_2O_4, $HBiO_3$, $KBiO_3$ u. s. w.	Kurze Einwirkung: $HBiO_3$. Längere Einwirkung: $Bi_2O_4.2H_2O$.	[1] Die Ausbeute an $KBiO_3$ nimmt mit dem Überschufs und der Konzentrat. der Lauge zu.
1.52—1.62	Leicht siedend (120—125°)	10—30 : 1	Gemenge von $KBiO_3$ und kalihaltigen niederen Oxyden	Unhomogene Gemische	Gemische von $HBiO_3$ und $Bi_2O_4.2H_2O$.[1]	[1] Die Ausbeute an $HBiO_3$ nimmt mit der Konzentrat. der Lauge ab.

menge gleicher Moleküle Wismutsäure und $Bi_2O_4.2H_2O$ dar, was mit meinen Resultaten ja auch in Einklang zu bringen wäre.

Es scheinen somit die Angaben ARPPE's nach dieser Richtung hin nicht ganz korrekt zu sein.

Die ferner von ARPPE beschriebene Methode zur Darstellung von wasserfreiem Pentoxyd durch Anwendung eines geringen Überschusses an Kalilauge konnte weder MUIR noch SCHRADER bestätigen. Ich machte mehrere Versuche, erhielt aber stets Gemenge mit einem bedeutenden Mindergehalt an Sauerstoff. Es scheint somit nicht möglich zu sein, auf diesem Wege zum Wismutpentoxyd zu gelangen.

Faſst man nun die verschiedenen Versuchsbedingungen und die dabei erhaltenen Resultate alle zusammen, so lassen sich dieselben in folgender Tabelle übersichtlich gruppieren.

(Siehe die Tabelle auf S. 102.)

Wie man sieht, lassen sich die meisten der sich widersprechenden Angaben der Litteratur sehr wohl in Einklang bringen. Es ist eben zur Erzielung gleichmäſsiger Produkte eine peinlich genaue Angabe und Einhaltung der Versuchsbedingungen unumgänglich. Was nun das Verfahren selbst betrifft, so ist das Einleiten des Chlors eine sehr unangenehme Prozedur, einmal verstopft sich besonders bei den konzentrierten Laugen sehr leicht die Einleitungsröhre und ferner hat man kein Maſs für die Menge des gesamten eingeleiteten Chlors. Daher wurde folgender Weg eingeschlagen, welcher diese Mängel nicht besitzt.

2. Versuche mit elektrolytischer Chlorentwickelung.

Der Gedanke, das Chlor in statu nascendi in der Lauge zu haben und damit eine stärker oxydierende Wirkung zu verbinden, auſserdem die Möglichkeit, die Menge des sich entwickelnden Chlors ganz in der Hand zu haben und regulieren zu können, sowie die beschriebenen Mängel des Chloreinleitens, veranlaſsten mich, das Chlor in der Lauge selbst zu entwickeln, und zwar durch Zusatz von Chlorkalium, das durch die Wirkung eines durch die Flüssigkeit geschickten Stromes in Chlor und Kali zersetzt wird. Auch hierbei wurden systematisch alle Versuchsbedingungen, soweit sie Aussicht auf Erfolg boten, durchprobiert und zeigten sich trotz der

Übereinstimmung der prinzipiellen Resultate doch wesentlich andere Bedingungen und Verhältnisse.

Die Versuche wurden in einer grofsen CLASSEN'schen elektrolytischen Platinschale, die etwa 150 ccm bis zum Rand fafst, ausgeführt, und zwar war dieselbe stets als Anode geschaltet. Die Kathode bestand aus einem Platinblech, das zur Verhinderung der Abscheidung metallischen Wismuts durch ein Diaphragma eingeschlossen war. Dieses bestand meist aus einer kleinen Thonzelle, die die besten Resultate lieferte. Bei Anwendung ganz konzentrierter siedender Laugen (spez. Gew. 1.5—1.6) litten diese Zellen allerdings sehr, indem sie stark korrodiert und öfters auch durchlöchert wurden; es konnte dem durch Umwickeln der Zelle mit Pergamentpapier wirksam entgegengetreten werden, doch wuchs dadurch der Widerstand und damit die Badspannung in störender Weise (von 3—5 auf 10—15 Volt). Das Pergamentpapier selbst wurde dabei zwar schwarz, fiel aber nicht ab. An Stelle der Platinkathode wurde später ein Kohlenstab verwendet, da trotz aller Vorsicht, besonders bei korrodierter Zelle, sich manchmal Metall an der Kathode abschied, welches sich mit dem Platinblech legierte und dasselbe zerstörte.

Die Schale (Anodenraum) wurde angefüllt mit der Suspension von Wismutoxyd und Lauge verschiedenster Konzentration und in variierendem Verhältnis, aufserdem wurde Chlorkalium, fein gepulvert, hinzugegeben. Dasselbe vollständig in der Lauge aufzulösen, ist schwierig, auch nicht unbedingt nötig, da es beim Durchgang des Stromes an der Stromleitung teilnimmt und sich dann von selbst löst und dissoziiert. Der Kathodenraum wurde nur mit Lauge gleicher Konzentration angefüllt. Das ganze läfst sich, auf einem Stativ aufgestellt, während der Elektrolyse leicht durch eine untergestellte Flamme auf der gewünschten Temperatur halten. Die Strommessung geschah durch ein technisches Ampèremeter und Voltmeter; zwecks Messung der verbrauchten Strommenge resp. der entwickelten Menge Chlor oder Sauerstoff wurde zeitweilig ein Kupfervoltameter eingeschaltet.

a. Versuche mit Kalilauge.

Als ich eine Suspension von Wismutoxyd in Kalilauge vom spez. Gew. 1.42—1.48, der Kaliumchlorid hinzugefügt war, in der beschriebenen Weise in einer als Anode geschalteten Platinschale siedend elektrolysierte, zeigte es sich, dafs nicht, wie beim Einleiten

von Chlor in eine derartige Suspension, das Wismutoxyd sich braun und schliefslich rot färbte, sondern es änderte seine Farbe in keiner Weise, dafür setzte sich ein fester Beschlag von dunkelroter Farbe an der Schale an, während das in der Lauge suspendierte Oxyd mehr und mehr verschwand. Nach Unterbrechung des Stromes wurde die Lauge mit dem noch unveränderten Oxyd abgegossen, und der Schalenbeschlag, welcher fest an der Schale haftete, herausgelöst. Er sah anfangs nicht gleichfarbig aus, da er an manchen Stellen schwarz, an anderen rot erschien; nachdem er jedoch fein gepulvert und mit Wasser behandelt war, wurde er ganz gleichförmig dunkelrot. Eine Probe ward nun mit Wasser gewöhnlicher Temperatur so lange gewaschen, bis das Waschwasser kein Alkali mehr enthielt, dann über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet.

Angewandte Substanz:	Gefunden:	
1.0000 g	0.7589 g J = 0.04811 g O	= 4.81 % O.
1.0000 g	0.7739 g Bi_2O_3	= 77.39 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.2637 g K_2SO_4	= 14.25 „ K_2O.
1.0000 g	0.0318 g H_2O	= 3.18 „ H_2O.

Sowohl der Sauerstoff- wie der Kaligehalt sind für Kaliumbismutat etwas zu niedrig; es ist das Reaktionsprodukt demnach entweder kein reines Kaliumbismutat, oder aber dieses hat sich schon etwas zersetzt. Da nun Lorch angiebt, dafs sein Natriumbismutat ein Waschen mit Wasser von 50° vertrug, ohne dafs es sich zersetzte, so wurde eine zweite Probe auf einem Filter mit Wasser von 50° gewaschen. Das Waschen ward mehrere Tage hindurch fortgesetzt, das durchlaufende Wasser war aber noch immer alkalihaltig. Eine Probe nach 5tägigem Waschen ergab:

Angewandte Substanz:	Gefunden:	
1.0000 g	0.6517 g J = 0.0413 g O	= 4.1 % O.
1.0000 g	0.0663 g K_2SO_4	= 3.6 „ K_2O.
1.0000 g	0.8814 g Bi_2O_3	= 88.14 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.0434 g H_2O	= 4.34 „ H_2O.

Die Substanz war demnach noch immer nicht alkalifrei, hatte aber bedeutend an Sauerstoff verloren, sie hatte sich also zum Teil schon weiter zersetzt. Eine einfache Formel läfst sich für dieselbe nicht aufstellen. Da das hartnäckige Zurückbleiben von Kali dennoch darauf hinweist, dafs ursprünglich ein Kalisalz der Wismutsäure vorlag, das sich mit Wasser von etwa 15° schon in geringem Mafse zersetzt haben mochte, so wurden je eine Probe des fein

gepulverten Schalenbeschlags mit Wasser von 0° und eine mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit alkalifrei war. Die beiden Präparate sahen ziemlich gleich dunkelscharlach-purpurrot aus. Über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet ergaben sie folgende Zahlen:

I. Präparat mit H_2O von 0° gewaschen.

Angewandte Substanz:	Gefunden:	
1.0000 g	0.8077 g J = 0.0509 g	O = 5.09 % O.
1.0000 g	0.7724 g Bi_2O_3	= 77.2 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.2757 g K_2SO_4	= 14.9 „ K_2O.
1.0000 g	0.0307 g H_2O	= 3.07 „ H_2O.

II. Präparat mit 99.8 %igem Alkohol gewaschen.

Angewandte Substanz:	Gefunden:	
1.0000 g	0.8168 g J = 0.0517 g	O = 5.17 % O.
1.0000 g	0.7698 g Bi_2O_3	= 76.98 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.2710 g K_2SO_4	= 16.12 „ K_2O.
1.0000 g	0.0289 g H_2O	= 2.89 „ H_2O.

Berechnet man diese beiden Körper wasserfrei, so enthalten sie im Mittel

O = 5.28 %, Bi_2O_3 = 79.4 %, K_2O = 15.98 %,

was nahezu den für $KBiO_3$ berechneten Zahlen mit

O = 5.4 %, Bi_2O_3 = 78.6 %, K_2O = 15.9 %

entspricht. Der Schalenbeschlag kann also als reines homogenes Kaliumbismutat angesehen werden.

Behufs Prüfung der Substanz auf einen etwaigen Chlorgehalt wurden mehrere Proben mit Soda erhitzt, sodann die Masse ausgelaugt, die wässerige Lösung mit Salpetersäure angesäuert und schliefslich mit Silbernitrat versetzt. Die Proben ergaben entweder die gänzliche Abwesenheit von Chlor, oder nur eine schwache opalescierende Trübung.

Das Wasser haftete äufserst fest und hartnäckig und war selbst durch 8tägiges Trocknen im ausgepumpten Exsiccator über Phosphorpentoxyd und konz. Schwefelsäure nicht zu entfernen. Indessen ist die Formel

$KBiO_3.{}^1/_2H_2O$ resp. $(KBiO_3)_2H_2O$,

welche 2.9 % H_2O verlangt, zu unwahrscheinlich, als dafs man es für chemisch gebunden halten könnte. Auch LORCH fand stets

einen bedeutenden Wassergehalt (zwischen 1 und 2 %) in seinem Natriummetabismutat, hält das Wasser aber auch nur für mechanisch beigemengt und hartnäckig festgehalten.

Auffallend ist es jedoch, dafs sich das Kaliumbismutat nicht wie das Natriumsalz mit Wasser von 50° waschen läfst, ohne sich zu zersetzen, ja die Zersetzung beginnt schon mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Um aus dem Kaliumbismutat das Kali zu entfernen, wurde eine Probe des Salzes mit Wasser ausgekocht, indessen konnte selbst nach 8tägigem Kochen bei beständig erneuertem Wasser in der überstehenden Flüssigkeit noch Kali nachgewiesen werden. Das Auskochen wurde schliefslich unterbrochen, die Substanz gesammelt und über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet.

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.0000 g	0.6617 g J = 0.0417 g O	= 4.17 % O.
1.0000 g	0.889 g Bi_2O_3	= 88.9 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.0460 g K_2SO_4	= 2.5 „ K_2O.
1.0000 g	0.0401 g H_2O	= 4.01 „ H_2O.

Diese Zahlen ergeben, dafs durch Kochen des Bismutats mit Wasser sämtliches Kali kaum oder nur äufserst langsam herausgezogen werden kann, die Substanz dabei aber beträchtlich an Sauerstoff verliert.

Diese Beobachtung stimmt mit der von LORCH überein, dessen Natriumbismutat durch Kochen mit Wasser ebenfalls den gröfsten Teil seines aktiven Sauerstoffes verlor. Wenn MUIR allein durch Auskochen seines Reaktionsproduktes, das nicht einmal reines Bismutat war, die Wismutsäure erhalten haben will und dafür fast genau stimmende analytische Daten beibringt, so können diese kaum richtig sein, da es nach meinen Versuchen unmöglich erscheint, selbst aus reinem Bismutat, auch nur annähernd durch Auskochen mit Wasser die freie Säure zu erhalten. Eine Sauerstoffbestimmung hätte MUIR von der Unrichtigkeit dieser seiner Angabe sofort überzeugt.

Es wurde nun versucht, das Kali in gleicher Weise, wie aus dem auf chemischem Wege erhaltenen Produkt, durch Salpetersäure zu entfernen. So wurde eine Probe des Salzes mit konz. Salpetersäure ganz kurz aufgekocht, wobei die Farbe in ein helles Scharlachrot übergeht, dann mit verdünnter Salpetersäure und schliefslich mit Wasser nachgewaschen. Eine geringe Zersetzung der gebildeten Wismutsäure zu orangegelbem $Bi_2O_4.2H_2O$ ist dabei nicht zu ver-

waschen, wenn alles Kali entfernt werden soll, wie mich zahlreiche Versuche unter Bestimmung des jedesmaligen Sauerstoffgehaltes belehrten. Da aber das $Bi_2O_4.2H_2O$ spezifisch leichter ist, so kann es zum gröſsten Teil von der schweren, scharlachroten Wismutsäure durch Abschlämmen, am leichtesten mit Hilfe einer Centrifugalschleuder, getrennt werden.

Ich konnte auf diese Weise ein Produkt erzielen, das nur ganz geringe Mengen $Bi_2O_4.2H_2O$ beigemengt enthält. Die Analyse eines so erhaltenen Präparats ergab:

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1.0000 g	Volumetrisch (auf 15° und 760 mm reduziert): 43.2 ccm O = 0.617 g O = 6.17 % O.

Angewandte Substanz:	Gefunden:	
1.0000 g	0.9179 g J = 0.05817 g O =	5.82 % O.
1.0000 g	0.9029 g Bi_2O_3	= 90.3 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.0395 g H_2O	= 3.95 „ H_2O.

Da die Wismutsäure O = 6.2 %, Bi_2O_3 = 90.2 % und H_2O = 3.5 % erfordert, so enthält vorliegende Substanz etwa 95 % $HBiO_3$.

Ich habe die mannigfachsten Versuche angestellt, um ganz reine Wismutsäure zu erzielen, doch waren die oben angegebenen die besten Resultate. Es zeigte sich am günstigsten, ganz starke kochende Salpetersäure anzuwenden, aber nur so kurz, daſs sich eben das Kali herauslöst und das durch Einwirkung der Salpetersäure auf $HBiO_3$ sich bildende $Bi_2O_4.2H_2O$ gerade noch lösen kann. Es läſst sich das nur empirisch und durch Übung erreichen. Bei der Säurebehandlung findet auch eine Sauerstoffentwickelung statt, diese muſs aber nicht, wie Lorch meint, notwendigerweise zu sauerstoffärmeren Produkten führen, sondern der Sauerstoff rührt von dem Teil der Substanz her, welcher sich unter Sauerstoffabgabe zersetzt, dabei aber in Lösung geht. Es sind dies immerhin ca. 20 % der ursprünglichen Menge.

Wendet man schwächere Säure an, so hat sich, bis alles Kali entfernt ist, zu viel $Bi_2O_4.2H_2O$ gebildet, das sich in der schwachen Säure nicht schnell genug löst.

Nach den Angaben Muir's konnte ich, ohne das beigemengte Tetroxyddihydrat durch Schlämmen zu entfernen, nicht zu dessen günstigen Resultaten gelangen.

Bei längerer Einwirkung heiſser, nicht zu starker Salpetersäure (spez. Gew.) 1.3) resultiert als Endzersetzungsprodukt in einer Ausbeute von 40—50 % der angewandten Menge — das übrige ist unter

Sauerstoffabgabe in Lösung gegangen, als orangegelbes Pulver das schon mehrfach erwähnte Tetroxyddihydrat $Bi_2O_4.2H_2O$.

Angewandte Substanz:	Gefunden:	
1.0000 g	0.5065 g J = 0.0321 g O =	3.21 % O.
1.0000 g	0.8927 g Bi_2O_3	= 89.27 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.0708 g H_2O	= 7.08 „ H_2O.

Berechnet für $Bi_2O_4.2H_2O$:
3.1 % O, 89.9 % Bi_2O_3 und 6.9 % H_2O.

Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Einwirkung warmer Essigsäure auf $HBiO_3$; das von Hofmann und Geuther beschriebene, auf diese Weise erhaltene, Bi_4O_9 (wasserfrei) konnte niemals erhalten werden.

Erhitzt man das wismutsaure Kalium $Bi_2O_5H_2O$, so geht bis etwa 120° zuerst das zurückgehaltene Wasser weg, dann wird die Substanz schwarz und bei etwa 300°, nachdem 2 Atom Sauerstoff entwichen sind, bleibt eine gelblichweifse Substanz zurück, deren Zusammensetzung $Bi_2O_3.K_2O$ ist. Ob diese nun chemisch gebunden sind, oder als Gemenge nebeneinander liegen, das konnte ich nicht definitiv entscheiden; jedenfalls war die Masse äufserst hygroskopisch, zog aus der Luft Wasser an und zersetzte sich mit diesem unter Erwärmen zu KOH und Bi_2O_3. Durch kaltes Wasser liefs sich das Kaliumoxyd völlig ausziehen, so dafs, wenn eine chemische Verbindung $Bi_2O_3K_2O = KBiO_2$ bestanden, diese nur ganz locker ist und schon durch Wasser zersetzt wird. Dafs sich alles K_2O mit Wasser quantitativ ausziehen läfst, zeigt folgende Analyse:

$Bi_2O_3K_2O$ = 0.9198 g. Diese wurden mit Wasser ausgelaugt. Im Filtrat gefunden (durch Eindampfen mit Schwefelsäure) 0.2634 g K_2SO_4 = 0.1423 g K_2O. Im Rückstand durch Lösen in Säure, Fällen mit Ammoniumkarbonat und Glühen: 0.7713 g Bi_2O_3.

Zur Darstellung des $Bi_2O_3K_2O$ war das mit Wasser von 0° ausgewaschene Produkt von S. 30 gewählt; es wurden dort gefunden 14.9% K_2O und 77.24% Bi_2O_3, was sehr gut mit obigen Zahlen übereinstimmt.

Es sei noch bemerkt, dafs dort das Kali aus dem Filtrat vom Schwefelwismut bestimmt wurde, welch' letzteres aus der bei der Sauerstoffbestimmung zurückbleibenden sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden war.

Völlig absoluter Alkohol blieb beim Waschen des $Bi_2O_3K_2O$ frei von Alkali, indessen ist auch Kaliumoxyd nicht in demselben

löslich. Es war mir somit nicht möglich, diese interessante Frage zu entscheiden.

Eine zweite interessante Erscheinung zeigte sich beim Erhitzen der Wismutsäure, nicht indessen bei dem Kalisalz. Bei einer Temperatur von 100—120° verliert die Wismutsäure ihr Hydratwasser, die Farbe geht von rot in braun und schliefslich in schwarz über, unter allmähliger Sauerstoffabgabe. Erhitzt man nun vorsichtig weiter, so wird bei etwa 300° die ganze Masse plötzlich intensiv ziegelrot und erst bei 400—500° etwa weicht diese rote Farbe der gewöhnlichen gelblichen Färbung glühenden Oxyds. Unterbricht man jedoch das Erhitzen bei 300°, wenn die Substanz die ziegelrote Farbe angenommen hat und läfst sie erkalten, so bleibt ein Oxyd von leuchtend goldgelber Farbe zurück; dasselbe wird beim erneuten Erhitzen auf 300° wieder feuerrot und beim Erkalten wieder goldgelb. Es erwies sich analysiert als reines Trioxyd und scheint nur eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen Trioxydes zu sein. Unter dem Mikroskop zeigte es vielleicht etwas krystallinischeres Aussehen als das gewöhnliche Oxyd. Setzt man es dem Sonnenlicht aus, so verliert es schon nach wenigen Tagen plötzlich seine schöne Farbe und geht in die gewöhnliche schmutzig gelblich-weifse Trioxydfärbung über; gleichzeitig verliert es auch die Eigenschaft, beim Erhitzen auf 300° rot zu werden. Eine luftdicht verschlossene und dunkel gehaltene Probe blieb durch zwei Monate hindurch unverändert, verblafste aber dann auch allmählig. Es ähnelt diese Erscheinung der Eigenschaft des Quecksilberoxyds, durch Erhitzen aus Mercuronitrat als rote allotrope Modifikation zu entstehen, die aber leicht in die gewöhnliche gelbe Form des Quecksilberoxyds übergeht. Merkwürdigerweise ist diese Eigentümlichkeit der Wismutsäure weder von Muir noch von anderen beobachtet worden, doch beschreiben Otto[1] und Schiff[2] etwas ähnliches beim Oxydhydrat, nämlich, dafs man durch schwaches Erhitzen desselben ein sehr schön gelbes Anhydrid erhalte, das indessen am Licht sehr bald mifsfarbig werde.

Für die Bildung des wismutsauren Kaliums als festen Schalenbeschlag wurden nun die Versuchsbedingungen ausprobiert und dabei folgendes festgestellt. Vor allem zeigte es sich, dafs es nicht, wie beim Einleiten von Chlor, nötig ist, einen so grofsen Überschufs

[1] *Lehrbuch* **3**, 622.
[2] *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, 335.

an Kali im Verhältnis zum Wismutoxyd zu nehmen und erwies sich das Verhältnis KOH : Bi_2O_3 = 5—7 : 1 als völlig ausreichend. Was die Menge des Zusatzes an Chlorkalium anbetrifft, so genügt auf je 1 g Bi_2O_3 1—1.5 g KCl. Wurde ein grofser Überschufs von Chlorkalium zugegeben und lange elektrolysiert, so dafs also freies Chlor in statu nascendi auf das Kaliumbismutat wirkte, so war die Oberfläche des Schalenbeschlags glänzend blauschwarz, welche Färbung zwar beim Auswaschen mit Wasser verschwand, doch hielt die Substanz auch dann noch hartnäckig Chlor fest, welches erst bei der Behandlung mit Salpetersäure entwich. Dieser blauschwarze Körper scheint eine additionelle Verbindung von Chlor mit Bismutat zu sein, die aber durch Wasser zerstört wird. Gab man zu unausgewaschenem, also unterchlorigsaures Alkali enthaltendem Bismutat etwas Essigsäure, so wurde die rote Substanz durch das freiwerdende Chlor zuerst schwarz und erst auf Hinzugabe von Wasser hellscharlachrot. Die leichte Zersetzlichkeit dieser schwarzen Verbindung, sowie das Mifslingen der Versuche, diesen Körper von dem nichtchlorierten Teil zu trennen, verhinderte eine analytische Bestimmung und die Eruierung seiner Zusammensetzung. Übrigens geben auch Brom und Jod solche schwarze Körper, die sich ganz analog den Chlorbismutaten verhalten.

Die Stromstärke, und damit auch die langsame oder schnelle Chlorentwickelung und Bildung von Bismutat übt keinen prinzipiellen Einflufs auf das Resultat aus, wird jedoch die Stromdichte gröfser als 300—400 Amp. pro Quadratmeter Anodenoberfläche, so verliert der Schalenbeschlag seine dichte und feste Beschaffenheit, wird locker und schwammig und ist dann infolge eingeschlossenen Trioxyds unhomogen. Das spez. Gew. der Lauge darf unbeschadet zwischen 1.4 und 1.5 schwanken, ganz gleichmäfsig läfst sie sich ohnedies nicht halten, da durch das Zersetzen von Chlorkalium, sowie durch Wasserverdampfung die Konzentration bedeutend zunimmt. Wählt man gleich zu Beginn der Elektrolyse schon eine Kalilauge von 1.52 spez. Gew. und darüber, so wird der Niederschlag nicht so schön, auch ist die Ausbeute schlechter. Schon Arppe beobachtete, dafs bei der Darstellung seiner Wismutsäure etwas Wismut in der konz. Lauge gelöst enthalten war, welches auf Verdünnen mit Wasser hin als gelblichweifser Niederschlag ausfiel. Er hat denselben nicht näher untersucht, hält ihn aber für eine Verbindung von Wismutsäure mit wismutsaurem Kali. Auch ich fand, dafs beim Eingiefsen der von dem Schalenbeschlag getrennten und von nicht-

oxydiertem Bi_2O_3 durch Asbest abfiltrierten Lauge in Wasser ein weiſslicher, voluminöser Niederschlag entstand. Derselbe wurde ausgewaschen und näher untersucht. Er enthielt geringe Mengen aktiven Sauerstoffes, doch zu wenig, als daſs er einer homogenen Verbindung entsprochen hätte, der Rest war Oxydhydrat. Ich versuchte nun, ob Wismutoxyd in konz. Kalilauge löslich ist, was nach STROMEYER[1] auch beim Kochen nicht der Fall sein soll. Dabei zeigte es sich, daſs in einer derartig starken Lauge Bi_2O_3 wohl löslich ist, wenn auch nur sehr wenig. Beim Verdünnen mit Wasser fällt dann ein weiſser, voluminöser Niederschlag aus; derselbe erwies sich als alkalifrei und bestand aus Wismutoxydhydrat. Da aber aus der von dem Bismutat abgegossenen Lauge ein Oxydhydrat ausfiel, das aktiven Sauerstoff enthält, so muſste notwendigerweise auch ein höheres Oxyd in Lösung gegangen sein. Es wurde versucht, reines Kaliumbismutat mit einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.55 zu kochen, dabei ging in der That ein, wenn auch geringer, Teil des Bismutats in Lösung und fiel beim Erkalten sowohl, als auch beim Verdünnen mit Wasser als schwefelgelber, sehr voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wurde gesammelt, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, sodann über Phosphorpentoxyd und konz. Schwefelsäure getrocknet. Er war dabei viel dunkler geworden, und sah jetzt gelb-orange aus. Bei der Analyse erwies er sich als völlig kalifrei und ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.2253 g	0.1065 g J = 0.00669 g O	= 2.96 % O.
0.2253 g	0.2001 g Bi_2O_3	= 88.8 „ Bi_2O_3.
0.2085 g	0.0147 g H_2O	= 7.0 „ H_2O.

Es scheint mithin dieser Körper $Bi_2O_4.2H_2O$ zu sein, der 6.9 % H_2O, 89.9 % Bi_2O_3 und 3.1 % O erfordert, derselbe, der durch längere Einwirkung von konz. Salpetersäure auf $HBiO_3$ resp. $KBiO_3$ resultiert. Hieraus folgt, daſs Wismutoxydhydrat in der Siedhitze durch verdünntes Alkali schon in das wasserfreie Oxyd umgewandelt wird, dieses durch konz. Lauge jedoch in geringem Maſse aufgelöst wird und daraus als Oxydhydrat wieder ausfällt.

Wismutsäure löst sich in derselben Lauge unter Abgabe eines Atoms Sauerstoff und fällt aus der Lösung als $Bi_2O_4.2H_2O$ aus. — Der nicht in Lösung gegangene Rückstand des Bismutats hat sich

[1] *Pogg. Ann.* **26**, 558.

urch das Kochen mit Lauge aber ebenfalls verändert, er wurde affeebraun, und konnte durch Auswaschen nicht wieder das rote aliumbismutat erhalten werden. Die Substanz, die vorher 5.2 % auerstoff enthalten, hatte, wie die Analyse ergab, auch Sauerstoff erloren.

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.0000 g	0.7337 g J = 0.0465 g O	= 4.65 % O.
1.0000 g	0.8231 g Bi_2O_3	= 82.31 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.1743 g K_2SO_4	= 9.42 „ K_2O.
1.0000 g	0.0145 g H_2O	= 2.9 „ H_2O.

Eine einheitliche Verbindung stellt der Körper wohl kaum dar; eher stimmt er mit den von Hofmann gefundenen Körpern überein, was sich ja auch erklären läfst, da in beiden Fällen Bismutat mit überschüssigem Alkali gekocht wurde.

Fafst man diese Verhältnisse alle zusammen, so dürften für die Darstellung von wismutsaurem Kalium folgendes die günstigsten Bedingungen sein: Auf je 10 g Wismutoxyd 150 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.42—1.45 und 15 g Kaliumchlorid. Die günstigste Temperatur ist einige Grad unter dem Siedepunkt der Lauge. Man elektrolysiert unter öfterem Umrühren bei einer Stromdichte $D =$ 2 bis 3.10^{-2} Amp./cm², bis der gröfste Teil des suspendierten Oxyds sich niedergeschlagen hat. Man kann, ohne den Niederschlag abzulösen, in derselben Schale bei frischer Beschickung eine zweite Elektrolyse ansetzen, wobei man erst kalt elektrolysiert und dann allmählig erwärmt, und so eine feste kompakte Schicht von mehreren Millimeter Stärke und 20—30 g Gewicht erhalten.

Bei Einhaltung der günstigsten Bedingungen ist die Ausbeute fast quantitativ, wie folgende Versuche zeigen.

a. Dauer der Elektrolyse 15 Minuten.

$D = 2.10^{-2}$ Amp./cm²; Spannung anfangs 5 Volt bis auf 10 Volt steigend.

Zunahme der Kathode des eingeschalteten Kupfervoltameters = 1.0218 g, diesen entspräche ein elektrochem. Äquivalent von 0.258 g O (1 Amp.-Stunde = 1.684 g Cu = 0.299 g O).

Auf der Schale niedergeschlagen 4.50 g Bismutat. Diese enthalten 0.2340 g aktiven Sauerstoff, also über 90 % der Theorie.

b. Dauer der Elektrolyse 20 Minuten.

J = 2 Amp. ($D = 2.10^{-2}$ Amp./cm²).

Spannung: 3 Volt steigend auf 8 Volt.

Zunahme der Kathode des Kupfervoltameters = 1.3842 g Cu = 0.349 g O.

Es haben sich niedergeschlagen 6.442 g $KBiO_3$ = 0.335 g O = 96 % der Theorie

Man kann somit in einer Schale, die ca. 150 g Lauge bequem faſst, bei einer Oberfläche von ca. 100 ccm mit einem Strom von 2 bis 3 Amp. in etwa $^1/_2$ Stunde 10 g Bi_2O_3 fast vollständig in $KBiO_3$ überführen.

Diese Methode hat aber vor dem Verfahren des Chloreinleitens ganz bedeutende Vorteile. Das lästige Entwickeln des Chlors und der groſse notwendige Überschuſs an Lauge fallen hierbei weg und schlieſslich gelangt man hier zu einem konstanten einheitlichen Körper, dort aber nur zu einem Gemenge, aus dem das Salz nicht isoliert werden kann.

Wendet man statt der Lauge vom spez. Gew. 1.4 und darüber eine solche vom spez. Gew. 1.37 an, so verläuft die Reaktion in anderer Weise. Es bildet sich dann nur wenig Schalenbeschlag, das suspendierte Oxyd bleibt nicht gelb, wie bei den vorigen Versuchen, sondern färbt sich bald orange und schlieſslich braun.

Der Schalenbeschlag, von der Suspension getrennt und mit eiskaltem Wasser gewaschen, erwies sich analysiert als $KBiO_3$. (Eine Sauerstoffbestimmung ergab 5.17 % O.)

Das in der Lauge suspendierte braune Produkt wurde ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, erschien aber unter dem Mikroskop unhomogen. In konz. Salpetersäure löste es sich vollständig auf, mit verdünnter Salpetersäure digeriert, oder, mit kaltem Eisessig gewaschen, hinterblieb ein dunkelbrauner homogener Körper, über Phosphorpentoxyd und konz. Schwefelsäure getrocknet ergab derselbe:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.5000 g	0.2659 g J = 0.0168 g O	= 3.36 % O.
0.5000 g	0.4825 g Bi_2O_3	= 96.5 „ Bi_2O_3.
0.8011 g	0.0011 g H_2O	= 0.14 „ H_2O.

Es ist somit Wismuttetroxyd Bi_2O_4, für das sich 3.3 % O und 96.7 % Bi_2O_3 berechnen.

Verringert man die Konzentration der Lauge noch weiter bis zum spez. Gew. 1.05, so bildet sich bei der Elektrolyse gar kein roter Schalenbeschlag mehr, dagegen wird das ganze suspendierte Oxyd braun. Es konnte jedoch nicht erreicht werden, daſs das suspendierte Reaktionsprodukt völlig homogen und frei von unoxydiertem Trioxyd war. Durch Behandeln mit verdünnter warmer Salpetersäure oder kaltem Eisessig resultierte auch hier Bi_2O_4.

Wie ersichtlich, ist bei Anwendung von verdünnten Laugen das Resultat genau dasselbe, wie beim Einleiten von Chlor; ein Schalen-

beschlag von Tetroxyd konnte auf diese Weise nicht erzielt werden. Immerhin ist auch diese Methode zur Darstellung von Tetroxyd weit angenehmer als die rein chemische. Die Stromdichte betrug auch hier zwischen 200 und 300 Amp. pro Quadratmeter und wurden auf je 10 g Bi_2O_3 100—150 g KOH und 10—15 g KCl angewandt.

Das Tetroxyd konnte übrigens auch ohne Diaphragma erhalten werden, doch war die Ausbeute dabei schlecht, da der gröfste Teil des Wismuts sich als schwammiges Metall an der Kathode abschied. Wie das eingeleitete, so wirkt auch das elektrolytisch entwickelte Chlor auf in kalter Lauge suspendiertes Wismutoxyd so gut wie gar nicht ein und erst beim Erwärmen bilden sich, je nach Konzentration der Lauge, Tetroxyd oder Bismutat oder beides.

b. Versuche mit NaOH.

Ich versuchte nun auf demselben Wege auch das Natriumbismutat darzustellen und elektrolysierte zu diesem Zwecke zuerst eine siedende Suspension von Bi_2O_3 in Natronlauge vom spez. Gew. 1.48 mit einer Stromdichte $D = 2$ bis 3.10^{-2} Amp./cm².

Im Gegensatz zur Kalilauge bildete sich aber kein oder nur verschwindend wenig Schalenbeschlag und das suspendierte Oxyd färbte sich allmählich rotbraun. Als es sich nicht weiter veränderte, gofs ich die Suspension in Wasser, dabei verwandelte sich das rote Oxyd in einen hellgelben Körper, der indessen nach dem Auswaschen und Trocknen sich als unhomogen erwies. Durch Aufkochen mit heifsem Wasser oder durch Behandeln mit sehr verdünnter Essigsäure änderte das hellgelbe, ziemlich voluminöse Produkt sein Aussehen, es wurde hell- bis dunkelbraun und setzte sich zu Boden nieder. Leider konnte auch auf diese Weise kein einheitliches Produkt erhalten werden. Behandelt man das durch Eingiefsen in Wasser gelb gewordene Produkt mit stärkerer Säure, so löst es sich unter Sauerstoffabgabe auf. Ich fand ferner, dafs Wismutoxyd in konzentrierter Natronlauge bedeutend leichter löslich ist als in Kalilauge und daraus beim Eingiefsen in Wasser als Hydrat wieder ausfällt. Es ist daher anzunehmen, dafs auch das gebildete Natriumbismutat sich in gröfserer Menge in Natronlauge löst und daraus analog dem Kaliumbismutat als ein Hydrat sich wieder ausscheidet. Es bestände demnach der durch die Einwirkung von Wasser auf die rote Suspension — welche ein Gemisch von Natriumbismutat und Trioxyd etc. darstellt — entstandene gelbe Körper aus einem Gemenge von verschiedenen Oxydhydraten, die ja alle mehr oder

weniger von gelber bis roter Farbe sind. Kocht man das noch etwas alkalihaltige Produkt mit Wasser, so erfolgt eine teilweise Wasserabgabe, behandelt man es mit verdünnter Säure, so lösen sich die niederen Oxydhydrate zum Teil auf, daher ein dunkleres, sauerstoffreicheres Produkt zurückbleibt. Wie schon erwähnt, konnte auf diese Weise kein homogenes Produkt erhalten werden. Dafs der Körper sich in starker Salpetersäure auflöst, stimmt mit der Angabe von LORCH überein, dafs Natriumbismutat durch Säuren zersetzt und aufgelöst wird.

Es verhalten sich demnach die Kalium- und Natriumverbindungen der Wismutsäure durchaus verschieden.

3. Die oxydierende Wirkung des elektrischen Stromes auf Wismutsalzlösungen.

Im Anschlufs an die beschriebenen Versuche, das Einleiten von Chlor zwecks Darstellung von Superoxyden durch elektrolytische Chlorentwickelung zu ersetzen, wurden jetzt noch einige Versuche angestellt, welche dahin zielten, Superoxyde aus Wismutsalzlösungen durch die oxydierende Wirkung des Stromes zu erhalten. LORCH hat nach dieser Richtung hin schon die verschiedensten Versuche gemacht, ohne irgend ein Resultat zu erzielen; er konnte auch das bereits 1870 von WERNICKE beschriebene, auf diesem Wege dargestellte $Bi_2O_4.2H_2O$ nicht erhalten.

a. Das Superoxyd von WERNICKE.

Nach den Angaben WERNICKE's wurde Wismutoxydhydrat in alkalischer Tartratlösung aufgelöst. Ich änderte diese Angaben nur dahin ab, dafs nicht in einem Glasgefäfs mit zwei Platinblechen als Elektroden gearbeitet wurde, sondern die Wismutsalzlösung befand sich in einer CLASSEN'schen Schale, die als Anode geschaltet war, während als Kathode ein Platinblech fungierte, welches in die Lösung entweder direkt oder von einer Thonzelle umschlossen, eintauchte. Bei einem Strom von 1 Amp. ($D = 1.10^{-2}$ Amp./cm^2) schied sich in beiden Fällen ein brauner, in dickerer Schicht schwarz werdender Niederschlag an der Schale ab. Derselbe wog bei beiden Elektrolysen nur einige Decigramm, doch mit Diaphragma wesentlich mehr als ohne solches. Der Beschlag wurde in der gewogenen Schale ausgewaschen und im Exsiccator über P_2O_5 und konz. H_2SO_4 sorgfältig getrocknet.

Angewandte Substanz:	Gefunden:	
0.3124 g	0.1563 g J = 0.00976 g O	= 3.17 % O.
0.3124 g	0.3028 g Bi_2O_3	= 96.95 „ Bi_2O_3.
0.2891 g	0.0026 g H_2O	= 0.89 „ H_2O.

Es war mir auffallend, dafs WERNICKE sein $Bi_2O_4.2H_2O$ als einen schwarzen Körper beschrieben hatte, während doch das von SCHRADER dargestellte und auch in dieser Arbeit auf die verschiedenste Weise erhaltene Tetroxyddihydrat stets ein gelbes-orangefarbenes Pulver war. Wie obige Analyse zeigt, ist in der That das braune Oxyd WERNICKE's nahezu wasserfrei, wenngleich das Trocknen des auf der Schale festsitzenden Niederschlags nicht so leicht ist, als bei einer lockeren Substanz, und kann wohl sicher als das Anhydrid Bi_2O_4 betrachtet werden, für welches sich 3.3 % O und 96.7 % Bi_2O_3 berechnen. Ganz eigentümlich ist die schon von WERNICKE beobachtete und hier ebenfalls bestätigte Thatsache, dafs das Tetroxyd sich nur bei geringer Stromdichte abscheidet, bei gröfserer dagegen der Niederschlag sauerstoffärmer wird, bis schliefslich bei ganz hoher Stromdichte sich fast reines Trioxyd abscheidet. In anderen Fällen wird durch gröfsere Stromdichte eine intensivere Oxydation hervorgerufen, hier ist es gerade umgekehrt. Vielleicht hängt diese auffallende Erscheinung damit zusammen, dafs bei gröfserer Stromdichte speziell die Weinsäure in anderer Weise zerlegt wird und dadurch das gelöste Trioxyd sich ausscheidet und als Anion sich ebenfalls an der Anode niederschlägt.

b. Die Superoxyde aus saurer Lösung.

CLASSEN, LUCKOW und SCHUCHT[1] geben an, dafs bei der Elektrolyse saurer Wismutsalzlösungen sich an der Anode Superoxyde niederschlagen. SCHUCHT bezeichnet sie als gelbe Wismutsäure. Diese kurze Angabe ohne jeden analytischen Beleg läfst schon a priori vermuten, dafs hierbei nicht thatsächlich Wismutsäure entsteht, die auch nicht gelb ist; da aber auch die Zusammensetzung der anderen beobachteten Superoxyde nicht untersucht ist, so wurden die Versuche von mir wiederholt. Wie bei obigen Versuchen wurde die Elektrolyse in einer CLASSEN'schen Schale als Anode und einem Platinblech als Kathode vorgenommen. Da es sich zeigte, dafs ohne Anwendung eines Diaphragmas sich aus den verschiedensten

---

[1] l. c.

meiden, wenn alles Kali entfernt werden soll, wie mich zahlreiche Versuche unter Bestimmung des jedesmaligen Sauerstoffgehaltes belehrten. Da aber das $Bi_2O_4.2H_2O$ spezifisch leichter ist, so kann es zum gröfsten Teil von der schweren, scharlachroten Wismutsäure durch Abschlämmen, am leichtesten mit Hilfe einer Centrifugalschleuder, getrennt werden.

Ich konnte auf diese Weise ein Produkt erzielen, das nur ganz geringe Mengen $Bi_2O_4.2H_2O$ beigemengt enthält. Die Analyse eines so erhaltenen Präparats ergab:

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1.0000 g	Volumetrisch (auf 15° und 760 mm reduziert): 43.2 ccm O = 0.617 g O = 6.17 % O.

Angewandte Substanz:	Gefunden:	
1.0000 g	0.9179 g J = 0.05817 g O =	5.82 % O.
1.0000 g	0.9029 g Bi_2O_3	= 90.3 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.0395 g H_2O	= 3.95 „ H_2O.

Da die Wismutsäure $O = 6.2\,\%$ $Bi_2O_3 = 90.2\,\%$ und $H_2O = 3.5\,\%$ erfordert, so enthält vorliegende Substanz etwa 95 % $HBiO_3$.

Ich habe die mannigfachsten Versuche angestellt, um ganz reine Wismutsäure zu erzielen, doch waren die oben angegebenen die besten Resultate. Es zeigte sich am günstigsten, ganz starke kochende Salpetersäure anzuwenden, aber nur so kurz, dafs sich eben das Kali herauslöst und das durch Einwirkung der Salpetersäure auf $HBiO_3$ sich bildende $Bi_2O_4.2H_2O$ gerade noch lösen kann. Es läfst sich das nur empirisch und durch Übung erreichen. Bei der Säurebehandlung findet auch eine Sauerstoffentwickelung statt, diese mufs aber nicht, wie Lorch meint, notwendigerweise zu sauerstoffärmeren Produkten führen, sondern der Sauerstoff rührt von dem Teil der Substanz her, welcher sich unter Sauerstoffabgabe zersetzt, dabei aber in Lösung geht. Es sind dies immerhin ca. 20 % der ursprünglichen Menge.

Wendet man schwächere Säure an, so hat sich, bis alles Kali entfernt ist, zu viel $Bi_2O_4.2H_2O$ gebildet, das sich in der schwachen Säure nicht schnell genug löst.

Nach den Angaben Muir's konnte ich, ohne das beigemengte Tetroxyddihydrat durch Schlämmen zu entfernen, nicht zu dessen günstigen Resultaten gelangen.

Bei längerer Einwirkung heifser, nicht zu starker Salpetersäure (spez. Gew.) 1.3) resultiert als Endzersetzungsprodukt in einer Ausbeute von 40—50 % der angewandten Menge — das übrige ist unter

Sauerstoffabgabe in Lösung gegangen, als orangegelbes Pulver das schon mehrfach erwähnte Tetroxyddihydrat $Bi_2O_4.2H_2O$.

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.0000 g	0.5065 g J = 0.0321 g O =	3.21 % O.
1.0000 g	0.8927 g Bi_2O_3	= 89.27 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.0708 g H_2O	= 7.08 „ H_2O.

Berechnet für $Bi_2O_4.2H_2O$:
3.1 % O, 89.9 % Bi_2O_3 und 6.9 % H_2O.

Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Einwirkung warmer Essigsäure auf $HBiO_3$; das von HOFMANN und GEUTHER beschriebene, auf diese Weise erhaltene, Bi_4O_9 (wasserfrei) konnte niemals erhalten werden.

Erhitzt man das wismutsaure Kalium $Bi_2O_5H_2O$, so geht bis etwa 120° zuerst das zurückgehaltene Wasser weg, dann wird die Substanz schwarz und bei etwa 300°, nachdem 2 Atom Sauerstoff entwichen sind, bleibt eine gelblichweifse Substanz zurück, deren Zusammensetzung $Bi_2O_3.K_2O$ ist. Ob diese nun chemisch gebunden sind, oder als Gemenge nebeneinander liegen, das konnte ich nicht definitiv entscheiden; jedenfalls war die Masse äufserst hygroskopisch, zog aus der Luft Wasser an und zersetzte sich mit diesem unter Erwärmen zu KOH und Bi_2O_3. Durch kaltes Wasser liefs sich das Kaliumoxyd völlig ausziehen, so dafs, wenn eine chemische Verbindung $Bi_2O_3K_2O = KBiO_2$ bestanden, diese nur ganz locker ist und schon durch Wasser zersetzt wird. Dafs sich alles K_2O mit Wasser quantitativ ausziehen läfst, zeigt folgende Analyse:

$Bi_2O_3K_2O = 0.9198$ g. Diese wurden mit Wasser ausgelaugt. Im Filtrat gefunden (durch Eindampfen mit Schwefelsäure) 0.2634 g $K_2SO_4 = 0.1423$ g K_2O. Im Rückstand durch Lösen in Säure, Fällen mit Ammoniumkarbonat und Glühen: 0.7713 g Bi_2O_3.

Zur Darstellung des $Bi_2O_3K_2O$ war das mit Wasser von 0° ausgewaschene Produkt von S. 30 gewählt; es wurden dort gefunden 14.9 % K_2O und 77.24 % Bi_2O_3, was sehr gut mit obigen Zahlen übereinstimmt.

Es sei noch bemerkt, dafs dort das Kali aus dem Filtrat vom Schwefelwismut bestimmt wurde, welch' letzteres aus der bei der Sauerstoffbestimmung zurückbleibenden sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden war.

Völlig absoluter Alkohol blieb beim Waschen des $Bi_2O_3K_2O$ frei von Alkali, indessen ist auch Kaliumoxyd nicht in demselben

löslich. Es war mir somit nicht möglich, diese interessante Frage zu entscheiden.

Eine zweite interessante Erscheinung zeigte sich beim Erhitzen der Wismutsäure, nicht indessen bei dem Kalisalz. Bei einer Temperatur von 100—120° verliert die Wismutsäure ihr Hydratwasser, die Farbe geht von rot in braun und schliefslich in schwarz über, unter allmähliger Sauerstoffabgabe. Erhitzt man nun vorsichtig weiter, so wird bei etwa 300° die ganze Masse plötzlich intensiv ziegelrot und erst bei 400—500° etwa weicht diese rote Farbe der gewöhnlichen gelblichen Färbung glühenden Oxyds. Unterbricht man jedoch das Erhitzen bei 300°, wenn die Substanz die ziegelrote Farbe angenommen hat und läfst sie erkalten, so bleibt ein Oxyd von leuchtend goldgelber Farbe zurück; dasselbe wird beim erneuten Erhitzen auf 300° wieder feuerrot und beim Erkalten wieder goldgelb. Es erwies sich analysiert als reines Trioxyd und scheint nur eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen Trioxydes zu sein. Unter dem Mikroskop zeigte es vielleicht etwas krystallinischeres Aussehen als das gewöhnliche Oxyd. Setzt man es dem Sonnenlicht aus, so verliert es schon nach wenigen Tagen plötzlich seine schöne Farbe und geht in die gewöhnliche schmutzig gelblich-weifse Trioxydfärbung über; gleichzeitig verliert es auch die Eigenschaft, beim Erhitzen auf 300° rot zu werden. Eine luftdicht verschlossene und dunkel gehaltene Probe blieb durch zwei Monate hindurch unverändert, verblafste aber dann auch allmählig. Es ähnelt diese Erscheinung der Eigenschaft des Quecksilberoxyds, durch Erhitzen aus Mercuronitrat als rote allotrope Modifikation zu entstehen, die aber leicht in die gewöhnliche gelbe Form des Quecksilberoxyds übergeht. Merkwürdigerweise ist diese Eigentümlichkeit der Wismutsäure weder von Muir noch von anderen beobachtet worden, doch beschreiben Otto[1] und Schiff[2] etwas ähnliches beim Oxydhydrat, nämlich, dafs man durch schwaches Erhitzen desselben ein sehr schön gelbes Anhydrid erhalte, das indessen am Licht sehr bald mifsfarbig werde.

Für die Bildung des wismutsauren Kaliums als festen Schalenbeschlag wurden nun die Versuchsbedingungen ausprobiert und dabei folgendes festgestellt. Vor allem zeigte es sich, dafs es nicht wie beim Einleiten von Chlor, nötig ist, einen so grofsen Überschufs

[1] *Lehrbuch* **3**, 622.
[2] *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, 335.

an Kali im Verhältnis zum Wismutoxyd zu nehmen und erwies sich das Verhältnis $KOH : Bi_2O_3 = 5—7 : 1$ als völlig ausreichend. Was die Menge des Zusatzes an Chlorkalium anbetrifft, so genügt auf je 1 g Bi_2O_3 1—1.5 g KCl. Wurde ein grofser Überschufs von Chlorkalium zugegeben und lange elektrolysiert, so dafs also freies Chlor in statu nascendi auf das Kaliumbismutat wirkte, so war die Oberfläche des Schalenbeschlags glänzend blauschwarz, welche Färbung zwar beim Auswaschen mit Wasser verschwand, doch hielt die Substanz auch dann noch hartnäckig Chlor fest, welches erst bei der Behandlung mit Salpetersäure entwich. Dieser blauschwarze Körper scheint eine additionelle Verbindung von Chlor mit Bismutat zu sein, die aber durch Wasser zerstört wird. Gab man zu unausgewaschenem, also unterchlorigsaures Alkali enthaltendem Bismutat etwas Essigsäure, so wurde die rote Substanz durch das freiwerdende Chlor zuerst schwarz und erst auf Hinzugabe von Wasser hellscharlachrot. Die leichte Zersetzlichkeit dieser schwarzen Verbindung, sowie das Mifslingen der Versuche, diesen Körper von dem nichtchlorierten Teil zu trennen, verhinderte eine analytische Bestimmung und die Eruierung seiner Zusammensetzung. Übrigens geben auch Brom und Jod solche schwarze Körper, die sich ganz analog den Chlorbismutaten verhalten.

Die Stromstärke, und damit auch die langsame oder schnelle Chlorentwickelung und Bildung von Bismutat übt keinen prinzipiellen Einflufs auf das Resultat aus, wird jedoch die Stromdichte gröfser als 300—400 Amp. pro Quadratmeter Anodenoberfläche, so verliert der Schalenbeschlag seine dichte und feste Beschaffenheit, wird locker und schwammig und ist dann infolge eingeschlossenen Trioxyds unhomogen. Das spez. Gew. der Lauge darf unbeschadet zwischen 1.4 und 1.5 schwanken, ganz gleichmäfsig läfst sie sich ohnedies nicht halten, da durch das Zersetzen von Chlorkalium, sowie durch Wasserverdampfung die Konzentration bedeutend zunimmt. Wählt man gleich zu Beginn der Elektrolyse schon eine Kalilauge von 1.52 spez. Gew. und darüber, so wird der Niederschlag nicht so schön, auch ist die Ausbeute schlechter. Schon ARPPE beobachtete, dafs bei der Darstellung seiner Wismutsäure etwas Wismut in der konz. Lauge gelöst enthalten war, welches auf Verdünnen mit Wasser hin als gelblichweifser Niederschlag ausfiel. Er hat denselben nicht näher untersucht, hält ihn aber für eine Verbindung von Wismutsäure mit wismutsaurem Kali. Auch ich fand, dafs beim Eingiefsen der von dem Schalenbeschlag getrennten und von nicht-

oxydiertem Bi_2O_3 durch Asbest abfiltrierten Lauge in Wasser ein weifslicher, voluminöser Niederschlag entstand. Derselbe wurde ausgewaschen und näher untersucht. Er enthielt geringe Mengen aktiven Sauerstoffes, doch zu wenig, als dafs er einer homogenen Verbindung entsprochen hätte, der Rest war Oxydhydrat. Ich versuchte nun, ob Wismutoxyd in konz. Kalilauge löslich ist, was nach STROMEYER[1] auch beim Kochen nicht der Fall sein soll. Dabei zeigte es sich, dafs in einer derartig starken Lauge Bi_2O_3 wohl löslich ist, wenn auch nur sehr wenig. Beim Verdünnen mit Wasser fällt dann ein weifser, voluminöser Niederschlag aus; derselbe erwies sich als alkalifrei und bestand aus Wismutoxydhydrat. Da aber aus der von dem Bismutat abgegossenen Lauge ein Oxydhydrat ausfiel, das aktiven Sauerstoff enthält, so mufste notwendigerweise auch ein höheres Oxyd in Lösung gegangen sein. Es wurde versucht, reines Kaliumbismutat mit einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.55 zu kochen, dabei ging in der That ein, wenn auch geringer, Teil des Bismutats in Lösung und fiel beim Erkalten sowohl, als auch beim Verdünnen mit Wasser als schwefelgelber, sehr voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wurde gesammelt, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, sodann über Phosphorpentoxyd und konz. Schwefelsäure getrocknet. Er war dabei viel dunkler geworden, und sah jetzt gelb-orange aus. Bei der Analyse erwies er sich als völlig kalifrei und ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.2253 g	0.1065 g J = 0.00669 g O	= 2.96 % O.
0.2253 g	0.2001 g Bi_2O_3	= 88.8 „ Bi_2O_3.
0.2085 g	0.0147 g H_2O	= 7.0 „ H_2O.

Es scheint mithin dieser Körper $Bi_2O_4.2H_2O$ zu sein, der 6.9 % H_2O, 89.9 % Bi_2O_3 und 3.1 % O erfordert, derselbe, der durch längere Einwirkung von konz. Salpetersäure auf $HBiO_3$ resp. $KBiO_3$ resultiert. Hieraus folgt, dafs Wismutoxydhydrat in der Siedhitze durch verdünntes Alkali schon in das wasserfreie Oxyd umgewandelt wird, dieses durch konz. Lauge jedoch in geringem Mafse aufgelöst wird und daraus als Oxydhydrat wieder ausfällt.

Wismutsäure löst sich in derselben Lauge unter Abgabe eines Atoms Sauerstoff und fällt aus der Lösung als $Bi_2O_4.2H_2O$ aus. — Der nicht in Lösung gegangene Rückstand des Bismutats hat sich

[1] *Pogg. Ann.* **26**, 558.

urch das Kochen mit Lauge aber ebenfalls verändert, er wurde affeebraun, und konnte durch Auswaschen nicht wieder das rote 'aliumbismutat erhalten werden. Die Substanz, die vorher 5.2% auerstoff enthalten, hatte, wie die Analyse ergab, auch Sauerstoff erloren.

Angewandte Substanz:	Gefunden:	
1.0000 g	0.7337 g J = 0.0465 g	O = 4.65 % O.
1.0000 g	0.8231 g Bi_2O_3	= 82.31 „ Bi_2O_3.
1.0000 g	0.1743 g K_2SO_4	= 9.42 „ K_2O.
1.0000 g	0.0145 g H_2O	= 2.9 „ H_2O.

Eine einheitliche Verbindung stellt der Körper wohl kaum dar; eher stimmt er mit den von Hofmann gefundenen Körpern überein, was sich ja auch erklären läfst, da in beiden Fällen Bismutat mit überschüssigem Alkali gekocht wurde.

Fafst man diese Verhältnisse alle zusammen, so dürften für die Darstellung von wismutsaurem Kalium folgendes die günstigsten Bedingungen sein: Auf je 10 g Wismutoxyd 150 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.42—1.45 und 15 g Kaliumchlorid. Die günstigste Temperatur ist einige Grad unter dem Siedepunkt der Lauge. Man elektrolysiert unter öfterem Umrühren bei einer Stromdichte D = 2 bis 3.10^{-2} Amp./cm², bis der gröfste Teil des suspendierten Oxyds sich niedergeschlagen hat. Man kann, ohne den Niederschlag abzulösen, in derselben Schale bei frischer Beschickung eine zweite Elektrolyse ansetzen, wobei man erst kalt elektrolysiert und dann allmählig erwärmt, und so eine feste kompakte Schicht von mehreren Millimeter Stärke und 20—30 g Gewicht erhalten.

Bei Einhaltung der günstigsten Bedingungen ist die Ausbeute fast quantitativ, wie folgende Versuche zeigen.

a. Dauer der Elektrolyse 15 Minuten.

$D = 2.10^{-2}$ Amp./cm²; Spannung anfangs 5 Volt bis auf 10 Volt steigend.
Zunahme der Kathode des eingeschalteten Kupfervoltameters = 1.0218 g, diesen entspräche ein elektrochem. Äquivalent von 0.258 g O (1 Amp.-Stunde = 1.684 g Cu = 0.299 g O).

Auf der Schale niedergeschlagen 4.50 g Bismutat. Diese enthalten 0.2340 g aktiven Sauerstoff, also über 90 % der Theorie.

b. Dauer der Elektrolyse 20 Minuten.

J = 2 Amp. ($D = 2.10^{-2}$ Amp./cm²).
Spannung: 3 Volt steigend auf 8 Volt.
Zunahme der Kathode des Kupfervoltameters = 1.3842 g Cu = 0.349 g O.
Es haben sich niedergeschlagen 6.442 g $KBiO_3$ = 0.335 g O = 96 % der Theorie

wird, vorgezogen werden mufs. Zur Orientierung für die im folgenden beschriebene Untersuchung wurden daher zunächst Versuche darüber angestellt, welche Mengen von Magnesium sich in Lösung durch Fällen mit Phosphorsalz mit oder ohne Zusatz von Ammonchlorid in schwach ammoniakalischer Lösung nachweisen liefsen. Das zu diesen Proben (wie auch das bei der quantitativen Untersuchung) benutzte Ammoniumchlorid wurde gereinigt durch Kochen mit einem geringen Überschufs von Ammoniak, Filtrieren, zwölfstündiges Digerieren mit Phosphorsalz und nochmaliges Filtrieren. Die Resultate folgen in Tabelle II.

Tabelle II.

MgO, angewandt als Nitrat g	$H(NH_4)NaPO_4 \cdot 4H_2O$ angewandt g	Volumen ccm	NH_4Cl angewandt g	Opalisierender Niederschlag
0.0003	1.75	100	—	deutlich
0.0003	1.75	500	—	„
0.0003	1.75	100	10	„
0.0003	1.75	500	10	„
0.0003	1.75	500	30	schwach
0.0001	1.75	100	—	deutlich
0.0001	1.75	100	10	„
0.0001	1.75	500	10	schwach
0.0001	1.75	500	60	„

Die Resultate dieser Versuche zeigen, das sogar Mengen von 0.0001 g Magnesiumoxyd in 500 ccm einer schwach ammoniakalischen Lösung, welche 60 g Ammonchlorid[1] enthält, nachgewiesen werden können. Es ist klar, dafs die stark ammoniakalischen Flüssigkeiten unter den geschilderten Versuchsbedingungen überflüssig sind. In fast sämtlichen folgenden Versuchen wurden daher schwach ammoniakalische Lösungen und ebensolches Waschwasser benutzt.

In Tabelle III sind die Resultate der Versuche enthalten, die den Einflufs wechselnder Mengen Ammonchlorid und löslichen Phosphat auf die Zusammensetzung des Niederschlages feststellen sollten. Alle

[1] Zufällig wurde gefunden, dafs die Gegenwart von nicht allzu grofsen Mengen von Ammonoxalat (100 ccm einer gesättigten Lösung) die Fällung des Ammonmagnesiumphosphats durch Phosphorsalz nicht stört.

ederschläge wurden auf Asbest im Filtertiegel gesammelt, mit
ıwach ammoniakalischem Wasser gewaschen und in der üblichen
eise verglüht. Die Fällung war immer eine vollständige; denn
nn die Filtrate mit dem Waschwasser vereinigt nach weiterem
satz von Phosphorsalz mehrere Tage lang stehen blieben, so
igten sich nur ganz undeutliche Spuren eines Niederschlages, die
:ht mehr als 0.0001 g betrugen. In den Versuchen der Reihe *A*
ırden die Fällungen in der Kälte ausgeführt durch Zusatz eines
trächtlichen Phosphorsalzüberschusses zu einer Magnesiumnitrat-
ıung, die wechselnde Mengen von Ammonchlorid enthielt. Bei den
ırsuchen Nr. 1—5 war die Flüssigkeit nach Zusatz des Fällungs-
ttels schwach ammoniakalisch und der Niederschlag wurde un-
ttelbar nach dem völligen Absetzen abfiltrirt; bei Nr. 6 bis 10
ırde der zuerst gefällte Niederschlag wieder in wenig Salzsäure
löst und dann nochmals mit verdünntem Ammoniak gefällt (die
ıeration wurde mehrmals wiederholt), um die krystallinische
:uktur des Niederschlages zu verbessern; durch dieses Verfahren
ırde natürlich eine geringe Menge Ammonchlorid — wahrscheinlich
niger als 1 g — in die Lösung hineingebracht. Aus den
ırsuchsdaten ergiebt sich, dafs die gefundenen Mengen stets etwas
grofs ausfielen, und zwar waren die Fehler um so gröfser, je
öfser die verwendeten Mengen Ammonchlorid waren.

Bei den Versuchen der Reihe *B* wurde so gearbeitet, dafs die
er dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach dem Absetzen ab-
gossen wurde (durch denselben Filtertiegel, der später zur Auf-
hme des Phosphats diente) und dafs dann das unlösliche Phos-
at wieder in Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen durch
satz von verdünntem Ammoniak nochmals ausgefällt wurde.
ırch diese Entfernung der über dem Niederschlag stehenden
üssigkeit nach der ersten Fällung wurde die Hauptmenge des
llungsmittels und des ursprünglich vorhandenen Ammonchlorids ent-
nt, so dafs der Einflufs dieser Körper bei der nochmaligen Fäl-
ıg auf ein Minimum reduziert wurde. Durch Zusatz verschiedener
ıngen von Ammonchlorid — event. auch durch gänzliches Fort-
sen dieses Körpers — wurde es möglich, den individuellen Ein-
fs desselben in Abwesenheit von überschüssigem Phosphorsalz zu
monstrieren. Es ist auffallend, dafs bei den Versuchen Nr. 11 und 12,
i denen nach dem Dekantieren der über dem ersten Niederschlage
henden Flüssigkeit überhaupt kein Ammonsalz hinzugefügt wurde,
ı Resultate ideal waren, und dafs die positiven Fehler in dem

Maſse zunahmen, wie gröſsere Mengen von Ammonsalzen zugesetzt wurden. Die Menge des während der ersten Fällung vorhandenen Ammonsalzes beeinfluſst den Fehler bei der schlieſslichen Fällung nicht, vorausgesetzt, daſs dieselbe nicht so bedeutend war, daſs nach dem einfachen Dekantieren noch eine so beträchtliche Menge zurückbleibt, daſs sie ihren Einfluſs bei der zweiten Fällung geltend machen kann.

(Siehe Tabelle III auf S. 127.)

Es ist klar, daſs die Plusfehler, welche sich zeigen, wenn entweder Ammonchlorid oder ein lösliches Phosphat im Überschuſs vorhanden ist, entweder wegen der krystallinischen Struktur des Niederschlages mechanischen Einflüssen zuzuschreiben sind, oder aber auf Rechnung der Abweichungen des gefällten Ammonmagnesiumphosphats von der idealen Zusammensetzung zu setzen sind, indem sich ein Phosphat bildet, das überschüssiges Ammoniak und infolgedessen ein Minus an Magnesium enthält. Würde in dem Niederschlag eine merkliche Menge von Ammonchlorid eingeschlossen werden, so müſste nach dem Verglühen notwendigerweise Magnesiumchlorid entstanden sein; es lieſs sich jedoch bei keinem der Versuche — sogar nicht bei denen, in welchen 60 g Ammonchlorid angewandt wurden — im Rückstande nach dem Lösen in Sapetersäure mit Silbernitrat mehr als eine unwägbare Menge von Chlor nachweisen.

Es wurde auſserdem ein besonderer Versuch angestellt, bei dem das nach dem Auflösen des nicht geglühten Niederschlages[1] in Salpetersäure entstehende Silberchlorid gewogen werden sollte; es zeigte sich jedoch, daſs dasselbe nicht wägbar war. Wenn bei Gegenwart so groſser Mengen von Ammonchlorid in dem Niederschlag keine merkliche Menge eingeschlossen ist, so scheint es auch ausgeschlossen, daſs irgend welche beträchtliche Mengen von Phosphorsalz in demselben enthalten sind. Wenn aber das letztere nicht mechanisch eingeschlossen war, so muſs die Gewichtszunahme dem chemischen Einfluſs der Reagentien zugeschrieben werden — d. h. es muſs sich ein ammonreicheres und magnesiumärmeres Phosphat bilden.

Berzelius[2] nahm die Existenz eines solchen Magnesiumphos-

---

[1] Zur Fällung war Phosphorsalz in Gegenwart von 60 g Ammonchlorid benutzt worden.

[2] Berzelius, *Jahresbericht* (3. Jahrgang, 1824), übersetzt von C. G. Gmelin, Seite 92.

Nr.	$Mg_2P_2O_7$ entsprechend der angewandten Menge $Mg(NO_3)_2$	$Mg_2P_2O_7$ gefunden	Fehler auf $Mg_2P_2O_7$ bezogen	Fehler auf MgO bezogen	NH_4Cl in Lösung	Angewandte Menge $HNaNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$	Volumen
	g	g	g	g	g	g	ccm
				A.			
1	0.5311	0.5418	+0.0107	+0.0038	—	2.5	150
2	0.5311	0.5462	+0.0151	+0.0057	2	2.5	150
3	0.5311	0.5408	+0.0097	+0.0035	2	2.5	150
4	0.5311	0.5500	+0.0189	+0.0068	60	2.5	250
5	0.5311	0.5520	+0.0209	+0.0075	60	2.5	250
6	0.5311	0.5345	+0.0034	+0.0012	*	2.5	150
7	0.5311	0.5371	+0.0060	+0.0022	*	2.5	150
8	0.5311	0.5384	+0.0073	+0.0026	*	2.5	150
9	0.5311	0.5386	+0.0075	+0.0027	*	2.5	150
10	0.5311	0.5415	+0.0104	+0.0037	*	2.5	150
				B.			
11	0.5311	0.5312	+0.0001	0.0000	*—	2.5	150.100
12	0.5311	0.5311	0.0000	0.0000	*—	2.5	150.100
13	0.5311	0.5346	+0.0035	+0.0013	2+2	2.5	150.100
14	0.5311	0.5348	+0.0037	+0.0014	2+2	2.5	150.100
15	0.5311	0.5383	+0.0072	+0.0026	5+5	2.5	150.100
16	0.5311	0.5368	+0.0057	+0.0021	5+5	2.5	150.100
17	0.5311	0.5376	+0.0065	+0.0023	10+10	2.5	200.100
18	0.5311	0.5395	+0.0084	+0.0030	10+10	2.5	200.100
19	0.5311	0.5396	+0.0085	+0.0031	60+5	2.5	250.100
20	0.5311	0.5389	+0.0078	+0.0028	60+5	2.5	250.100

* Wahrscheinlich weniger als 1 g.

iates an; Wach[1] dagegen, der Berzelius' Arbeit fortsetzte, konnte nicht erhalten. Seitdem scheint man auf die Existenz eines

[1] *Schweigger* (1830) 29, 265.

solchen Körpers nicht mehr geachtet zu haben. Wenn überhaupt, so würde die Bildung desselben zu erwarten sein, wenn die Fällung in Gegenwart von freiem Ammoniak und Ammonsalzen durch überschüssiges Phosphat ausgeführt wird. Die Einflüsse dieser sämtlichen Körper würden sich dazu vereinigen, ein Salz zu bilden, welches für eine gegebene Magnesiummenge mehr Ammoniak und mehr Phosphorsäure enthält.

Die in der Tabelle III enthaltenen Resultate scheinen deutlich auf derartige Einflüsse und demnach auf die Existenz eines derartigen Körpers hinzuweisen. So ist bei Nr. 11 und 12, wo die gröfsere Menge des überschüssigen Phosphorsalzes vor der zweiten Fällung durch Dekantieren entfernt war, während Ammonchlorid — abgesehen von der geringen Menge, die durch die Lösung und Wiederausfällung des Niederschlages entstand — überhaupt nicht vorhanden war, der Fehler praktisch gleich Null. Bei den Versuchen Nr. 13 und 14, 15 und 16, 17 und 18, die abgesehen von den Ammonchloridzusatz wie 11 und 12 ausgeführt wurden, betrug der mittlere Fehler (berechnet auf Magnesiumpyrophosphat) + 0.0036 g resp. 0.0064 g resp. 0.0074 g — er wächst also mit der bei der schliefslichen Fällung vorhandenen Menge des Ammoniumchlorids. Bei den Versuchen 19 und 20 betrug die zugesetzte Ammonchloridmenge bei der ersten Fällung 60 g und bei der zweiten Fällung 5 g (abgesehen von der Menge, die beim Dekantieren der konz. Lösung zurückbleiben mufste). Der Fehler von + 0.0082 g im Mittel nähert sich dem Fehler, der auftrat, wenn durchweg kleinere Mengen von Ammonchlorid angewendet wurden, und es folgt hieraus, dafs nur die bei der zweiten Fällung vorhandene Chloridmenge für denselben in Betracht kommt. Weiterhin geht aus einem Vergleich der korrespondierenden Versuche aus Reihe *A* und *B* hervor, dafs beim Entfernen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit, bei dem Wiederauflösen des Niederschlages und der nochmaligen Fällung die Gewichtsüberschüsse zurückgehen. So ist z. B. in den Versuchen Nr. 2 u. 3 der Fehler = + 0.0124 g (berechnet auf Magnesiumpyrophosphat), während in den Versuchen Nr. 13 u. 14, die — mit Ausnahme der Dekantation der Auflösung und Wiederfällung — ebenso ausgeführt wurden, der Fehler + 0.0036 g beträgt. In den folgenden Versuchen wurde der spezielle Einflufs des freien Ammoniaks untersucht.

Abgemessene Volumina der Magnesiumnitratlösung wurden aus einer Bürette in eine Platinschale gebracht, 10 g Ammonchlorid hinzugefügt, das Magnesium in Gegenwart von Phosphorsalz durch

verdünntes Ammoniak ausgefällt und zu der Lösung ein Drittel ihres Volumens an starkem Ammoniak hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit über Asbest im Filtertiegel abgesaugt, der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) ausgewaschen und nach dem Befeuchten mit einem Tropfen konzentrierte Ammonnitratlösung geglüht und gewogen. Die Resultate sind unter Nr. 1 und 2 in Tabelle IV verzeichnet. Bei diesen Bestimmungen war der mittlere Fehler + 0.0183 g (bezogen auf Pyrophosphat); bei Nr. 3 und 4 dagegen, wo die über dem ersten Niederschlag stehende Flüssigkeit abdekantiert wurde und der Niederschlag selbst in Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen zunächst mit verdünntem Ammoniak gefällt und dann noch mit soviel konz. Ammoniak versetzt wurde, dafs das letztere $^1/_4$ der ganzen Lösung betrug, war der mittlere Fehler (bezogen auf Pyrophosphat) nur + 0.0061.

Tabelle IV.

Nr.	$Mg_2P_2O_7$ entsprechend dem angew. $Mg(NO_3)_2$ g	$Mg_2P_2O_7$ gefunden g	Fehler bezogen auf $Mg_2P_2O_7$ g	Fehler bezogen auf MgO g	Angewandtes NH_4Cl g	Angewandtes $HNaNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$ g	Volumen ccm
1	0.5311	0.5503	+0.0192	+0.0069	10	2.5	200
2	0.5311	0.5505	+0.0194	+0.0070	10	2.5	200
3	0.5311	0.5393	+0.0082	+0.0029	10	2.5	200.100
4	0.5311	0.5351	+0.0040	+0.0017	10	2.5	200.100

Bei Versuch Nr. 1 und 2 wirkte auf den Niederschlag ein grofser Überschufs von Phosphorsalz, Ammonchlorid und freiem Ammoniak ein; in den Versuchen Nr. 3 und 4, wo durch das Dekantieren der Überschufs von Phosphorsalz und Ammonchlorid auf ein Minimum reduziert war ,kommt beim Vergleich mit den Versuchen Nr. 11 und 12 aus Tabelle III die Wirkung des freien Ammoniaks zur Geltung. Die diskutierten Versuche scheinen mit Sicherheit darauf hinzudeuten, dafs das freie Ammoniak in Verbindung mit Ammonchlorid und überschüssigem Phosphat die Tendenz hat, ein ammoniakreiches und magnesiaarmes Salz zu bilden, welches, bei gegebener Magnesiamenge, natürlich einen Rückstand hinterlassen mufs, dessen Gewicht gröfser ist als beim normalen Phosphat.

Nimmt man an, dafs die Verbindung $(NH_4)_4Mg(PO_4)_2$ — die

dem normalen NH_4MgPO_4 nächststehende Verbindung — in dem Niederschlag vorhanden ist, so würde beim Glühen dieses Körpers das Metaphosphat $Mg(PO_3)_2$ zurückbleiben. Aus den Beziehungen der Formeln für Magnesiumpyrophosphat und Magnesiummetaphosphat, dem Gewicht des erhaltenen Rückstandes und dem theoretisch aus dem Gewicht der angewandten Menge Magnesiumsalzes zu berechnenden Gewicht des Pyrophosphates ist es natürlich möglich, das Verhältnis von Pyrophosphat zu Methaphosphat in dem Rückstand zu berechnen. Verfährt man in dieser Weise, so zeigt es sich, dafs es wegen der erhaltenen Abweichungen oftmals notwendig ist, die Abwesenheit sehr beträchtlicher Mengen von Metaphosphat anzunehmen.

So beträgt bei den Versuchen, welche in der gewöhnlichen Weise durch Fällen und Auswaschen mit starkem Ammoniak ausgeführt wurden z. B. bei Nr. 1 und 2, Tabelle IV die Mengs des Metaphosphates, die dem gefundenen Überschufs entspricht, 10%.

Fällung des Ammonmagnesiumphosphats durch überschüssiges Magnesiumsalz.

Im folgenden sind die Versuche beschrieben, durch welche die Erscheinungen, die bei der umgekehrten Fällung — also bei der Einwirkung eines Überschusses von Magnesiumsalz auf lösliches Phosphat — sich zeigen, klargelegt werden. — Eine Lösung von reinem Dinatriumphosphat wurde hergestellt nach fünfmaligem Umkrystallisieren des „reinen“ Handelsproduktes aus destilliertem Wasser in einer Platinschale durch Auflösen der Krystalle und Verdünnen der Lösung auf ein bestimmtes Volumen. Der Titer der Lösung wurde so festgestellt, dafs bestimmte Volumina der Lösung in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne gedampft wurden, worauf der Rückstand geglüht und als Pyrophosphat gewogen wurde. Die Magnesiamischung — das Fällungsmittel — wurde dargestellt durch Lösen von 55 g Magnesiumchlorid in möglichst wenig Wasser und Vermischen dieser Lösung nach dem Filtrieren mit einer Lösung von 28 g Ammonchlorid, welche durch Behandlung mit Bromwasser und Ammoniak in konzentrierter Lösung, Filtration, Verdünnen auf 1 Liter und nochmalige Filtration nach einigem Stehen gereinigt war.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Proben zeigen, dafs die Fällung eines löslichen Phosphats durch Magnesiamischung in schwach ammoniakalischer Lösung praktisch vollständig ist, sogar wenn sehr verdünnte und mit viel Ammonchlorid versetzte Lösungen

verwendet werden, vorausgesetzt, dafs ein hinreichend grofser Überschufs von Magnesiamischung angewendet wird.

Tabelle V.

P_2O_5 entsprechend dem angew. HNa_2PO_4 g	Angewandte Magnesia-mischung g	Volumen ccm	Angewandtes NH_4Cl g	Niederschlag
0.0005	10	100	—	sofort sichtbar in der Flüssigkeit
0.0005	50	100	—	
0.0005	10	100	10	
0.0005	10	200	60	
0.0005	50	250	60	
0.0001	10	100	—	
0.0001	10	100	10	
0.0001	50	200	10	
0.0001	10	250	60	
0.0001	50	300	60	sichtbar nach dem Absetzen
0.0001	50	500	60	

Dieser Schlufs wurde weiterhin thatsächlich gestützt durch eine direkte Prüfung des Glührückstandes (nach der Molybdatmethode), der erhalten war durch Verdampfen des Filtrates von Ammonmagnesiumphosphat (entsprechend 0.8614 g Pyrophosphat), welches durch eine schwach ammoniakalische Magnesiamischung in Gegenwart von 60 g Ammonchlorid gefällt war.

Dieser Rückstand gab einen Niederschlag von Ammonphosphomolybdat, aus dem 0.0002 g Pyrophosphat erhalten wurden. Es ist hieraus ersichtlich, dafs irgendwelche beträchtlichen Verluste im Gewicht des Magnesiumphosphats, welches durch Fällen gleicher Mengen von löslichem Phosphat mit Magnesiamischung in Gegenwart verschiedener Mengen von Ammonchlorid erhalten war, nicht auf Rechnung der wechselnden Löslichkeit des Magnesiumphosphats bei verschiedenen Ammonchloridgehalt der Lösung zu setzen sind.

Die unter *A* in Tabelle VI zusammengestellten Resultate wurden folgendermafsen erhalten. Bestimmte Volumina einer Lösung von reinem Dinatriumphosphat wurden mit einem geringen Überschufs über die zur Ausfällung notwendige Menge Magnesiamischung behandelt und dann schwach ammoniakalisch gemacht. Nach vollständigem Absetzen wurde der Niederschlag über Asbest im Platinfiltriertiegel abgesaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser ge-

waschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Bei den Versuchen 1, 5 und 6 war nur die in der Magnesiamischung enthaltene Quantität Ammonchlorid vorhanden; bei den anderen Versuchen wurden gewogene Mengen dieses Körpers zugesetzt. Bei den Versuchen der Reihe *B* wurde der Niederschlag nach dem Abfiltrieren der über demselben stehenden Flüssigkeit in Salzsäure gelöst, durch einen deutlichen Überschufs von Ammoniak wieder gefällt und dann wie bei den Versuchen der Reihe *A* weiter behandelt. Die Versuche der Reihe *C* wurden ähnlich ausgeführt wie 1, 5 und 6 unter *A*, nur wurde die Magnesiamischung tropfenweise in die ammoniakalische Phosphatlösung aus einer Bürette hinzugefügt. Die Fällungen in *A*, *B* und *C* waren praktisch quantitativ; denn beim nochmaligen Behandeln des Filtrats mit Magnesiamischung und beim Stehen setzte sich nur noch eine ganz geringe Quantität Phosphat — etwa 0.0001 g meistenteils — ab. Der geglühte Rückstand enthielt immer nur eine ganz geringe Spur Chlor.

(Siehe Tabelle VI auf S. 133.)

Obgleich die Resultate nicht vollkommen regelmäfsig sind, so zeigt sich doch die Tendenz des Ammonsalzes, mit steigender Menge gröfser werdende Verluste zu verursachen; dies ergiebt sich besonders, wenn man die Resultate der mit gleichen Mengen Phosphorsäure angestellten Versuche der Reihen *A* und *B* vergleicht. Bei einem Vergleich der korrespondierenden Versuche in *A* und *B* zeigt sich deutlich, dafs die Gegenwart eines Überschusses von Magnesiamischung den Fehler, der durch das Ammonchlorid verursacht wird, mehr oder weniger aufhebt.

Diese Thatsachen stehen in vollem Einklang mit der Hypothese, dafs durch überschüssiges Ammonsalz sich ein ammon- und phosphorsäurereicherer und magnesiaärmerer Körper als NH_4MgPO_4 bilden soll; denn obwohl die Bildung eines solchen Körpers in Gegenwart eines Überschusses des löslichen Phosphats die Verbindung einer bestimmten Menge Magnesia mit mehr als der normalen Menge von Phosphorsäure und Ammoniak bewirkt (wie in den früheren Versuchen der Fall war) so mufs, wenn die Menge des löslichen Phosphats beschränkt ist, die Menge des mit ihr verbundenen Magnesiums unter die normale fallen (wie es sich in der letzten Reihe von Versuchen zeigt).

Tabelle VI.

Nr.	$Mg_2P_2O_7$ entsprechend der angewandten Menge HNa_2PO_4 g	Gefunden $Mg_2P_2O_7$ g	Fehler bezogen auf $Mg_2P_2O_7$ g	Fehler bezogen auf P g	Volumen ccm	NH_4Cl in der Magnesiamischung g	Zugesetztes NH_4Cl g	$MgCl_2.6H_2O$ in der Magnesiamischung g
				A.				
1	0.8615	0.8613	−0.0002	−0.00005	150	1.68	—	3.3
2	0.8615	0.8615	0.0000	0.00000	200	1.68	20	3.3
3	0.8615	0.8602	−0.0013	−0.00036	200	1.68	20	3.3
4	0.8615	0.8561	−0.0054	−0.00151	300	1.68	60	3.3
5	0.0852	0.0862	+0.0010	+0.00028	100	0.28	—	0.55
6	0.0852	0.0866	+0.0014	+0.00039	100	0.28	—	0.55
7	0.0852	0.0847	−0.0005	−0.00014	200	0.28	20	0.55
8	0.0852	0.0830	−0.0022	−0.00062	200	0.28	20	0.55
9	0.0852	0.0811	−0.0041	−0.00114	300	0.28	60	0.55
				B.				
10	0.8111	0.8114	+0.0003	+0.00008	150.100	1.68	—.—	3.3
11	0.8615	0.8613	−0.0002	−0.00006	150.100	1.68	—.—	3.3
12	0.8615	0.8578	−0.0037	−0.00103	200.100	1.68	—.20	3.3
13	0.8615	0.8487	−0.0128	−0.00358	200.100	1.68	—.60	3.3
14	0.0852	0.0857	+0.0003	+0.00008	100.100	0.28	—	0.55
15	0.0852	0.0856	+0.0004	+0.00011	100.100	0.28	10.—	0.55
16	0.0852	0.0853	+0.0001	+0.00003	150.100	0.28	10.10	0.55
17	0.0852	0.0819	−0.0033	−0.00092	200.100	0.28	20.20	—
				C.				
18	0.8111	0.8071	−0.0040	−0.00112	120	1.4	—	2.75
19	0.8111	0.8052	−0.0059	−0.00165	120	1.4	—	2.75

Aufserdem ist das Verhalten des Fällungsmittels ganz in Übereinstimmung mit der Hypothese; denn obgleich ein Überschufs von Phosphorsäure natürlich (wie beobachtet wurde) in derselben Weise wirkt wie überschüssiges Ammonsalz oder freies Ammoniak, indem sich nämlich ein magnesiumarmes Phosphat bildet, so mufs ein Überschufs des Magnesiumsalzes natürlicherweise die Magnesiummenge in dem Phosphat vermehren, wie in den Versuchen der Tabelle VI sich zeigt.

Die Hypothese pafst sich also nach beiden Richtungen den Thatsachen an, und wenn die Fällung praktisch vollständig ist (wie dies durchweg der Fall war), so scheint die Annahme eines solchen Ammonmagnesiumphosphats mit geringerem Magnesiumgehalt — vielleicht $(NH_4)_4Mg(PO_4)_2$ — berechtigt zu sein.

Die praktische Ausführung der Bestimmung von Magnesium- und Phosphorsäure.

Bei der gewöhnlichen Methode der Bestimmung von Magnesium pflegen die Resultate — wie in den Versuchen 1 und 2 der Tabelle IV gezeigt ist — meist zu hoch auszufallen, und zwar infolge des nach derselben Richtung wirkenden Einflusses des überschüssigen Fällungsmittels, der Ammonsalze und des freien Ammoniaks. Die Versuche Nr. 11 und 12 der Tabelle III, *B* zeigen deutlich, dafs diese Fehlerquelle dadurch beseitigt werden kann, dafs man sogleich nach dem Absetzen die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abdekantiert (durch dasselbe Filter, welches später zum Sammeln des Niederschlages dient), dann das gefällte Phosphat in möglichst wenig Salzsäure löst und es nach dem Verdünnen durch einen geringen Überschufs von Ammoniak wieder ausfällt, hierauf den Niederschlag (am besten über Asbest) absaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser auswäscht und wie gewöhnlich glüht.

Vor einigen Jahren[1] wurde von Prof. WOLCOTT GIBBS eine Methode zur Fällung von Ammonmagnesiumphosphat vorgeschlagen, welche im wesentlichen darin besteht die Lösung des Magnesiumsalzes mit Phosphorsalz zu kochen, und nach dem Abkühlen Ammoniak zuzusetzen; nach dieser Methode wurden sehr genaue analytische Resultate erzielt. Unsere Versuche bestätigen vollkommen die Erfahrungen von GIBBS und wir möchten die Aufmerksamkeit auf ein Verfahren lenken, welches leider nicht hinreichend bekannt

[1] *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [3] **5**, **114**.

und eingeführt ist. Man erhält sogar in Gegenwart beträchtlicher Mengen von Ammonchlorid ein Phosphat von idealer Zusammensetzung bei dieser Methode, wenn man das Kochen etwa 3 bis 5 Minuten fortsetzt. Die gröfsere Menge des Ammoniummagnesiumphosphats — ungefähr 90 % — bildet sich bei diesem Prozefs vor dem Zusatz von freiem Ammoniak, und das Ammonium, welches in das so gebildete Phosphat eintritt, stammt aus dem Phosphorsalz, welches dementsprechend sauer werden mufs. Unter diesen Umständen zeigt sich keine Neigung zur Bildung eines Ammonmagnesiaphosphats, das reicher an Ammoniak und ärmer an Magnesium ist, als das normale Salz. Sowohl bei dem Verfahren von Gibbs, als auch bei der modifizierten Methode in der Kälte ist die Anwendung einer schwach ammoniakalischen Lösung ausreichend und vorteilhaft.

Bei der Fällung eines löslichen Phosphats durch Magnesiamischung haben Fällungsmittel und Ammonsalz entgegengesetzte Wirkung, so dafs der Einflufs dieses letzteren Körpers — wenn auch unverkennbar — so doch etwas verdeckt ist.

Diese entgegengesetzte Wirkung ist von Mahon[1] bemerkt worden; obgleich derselbe einen genauen Ausgleich für unsicher hält, so ist er doch der Meinung, dafs man durch eine sorgfältige Regulierung der relativen Mengen von Ammonsalz und Fällungsmittel genaue Resultate erzielen kann.

Mahon glaubt, die besten Resultate dann zu erhalten, wenn die Magnesiamischung sehr allmählich zu der ammoniakalischen Phosphatlösung, welche ca. 16 % Ammonchlorid enthält, zugesetzt und dann starkes Ammoniak hinzugefügt wird. Aus unseren Beobachtungen dagegen — Reihe *C*, Tabelle IV — folgt, dafs beim langsamen Zusatz der Magnesiamischung zur ammoniakalischen Phosphatlösung (auch bei Anwendung hinlänglich grofser Mengen, um sonst einwandsfreie Resultate erwarten zu können) ein Niederschlag erhalten wird, der zu wenig Magnesium enthält und so zu geringe Werte für Phosphor ergiebt. Die Anwendung von starkem Ammoniak ist überdies nicht notwendig und, wie wir gezeigt haben, unvorteilhaft. Unsere Versuche zeigen, dafs gute Resultate erhalten werden können, wenn die mit einem geringen Überschufs von Magnesiamischung versetzten Phosphatlösungen, welche nicht mehr als 5—10 % Ammonchlorid enthalten dürfen, gefällt werden durch Zusatz

---

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **20**, 445.

von wenig Ammoniak, und wenn der Niederschlag mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen wird. Im allgemeinen jedoch, wenn mehr Ammonchlorid als die genannte Menge vorhanden ist, oder wenn mehr als die doppelte Menge der theoretischen Quantität Magnesiamischung zur Fällung verwendet wurde, so ist es sicherer, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abzudekantieren (durch das Filter, das später zur Aufnahme des Phosphats dient), den Niederschlag in wenig Salzsäure zu lösen, durch verdünntes Ammoniak wieder auszufällen und mit schwach ammoniakalischem Waschwasser auszuwaschen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1899.

Referate 1898.

Allgemeine Chemie.

ie Genesis der Dalton'schen Atomtheorie, von H. E. Roscoe und Arthur Harden. (*Phil. Mag.* **43,** [1897] 153—161.)

Historische Untersuchung, deren Resultate folgendermafsen zusammenge-fst werden:

1. Zu der Annahme von Atomen mit charakteristischem Gewicht und röfse wurde Dalton im Jahre 1803 durch seine Untersuchungen über Gas-ffusion geführt. Dieselbe Arbeit veranlafste ihn, die relativen Atomgewichte ı bestimmen.

2. Um diese Bestimmung ausführen zu können, nahm er das Prinzip der „gröfsten Einfachheit" bei der Bildung der chemischen Verbindungen an.

3. Das Gesetz $\frac{\text{Molekulargew.}}{\text{spez. Gew.}}$ = Konst. (die Avogadro'sche Regel) ist von alton niemals benutzt worden. *Rosenheim.*

lockung als Hilfsmittel bei der Laboratoriumsarbeit, von R. G. Smith. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **16,** 872—873 und **17,** 117—118 [1897 u. 1898].)

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dafs in zahlreichen Fällen Nieder-hläge, welche sich schwer absetzen oder Neigung haben, durchs Filter zu hen, durch den Zusatz gewisser Salze, besonders Ammonsalze, Säuren oder asen sich leicht zusammenballen und gut filtrierbar werden; z. B. Baryum-ılfat, Ammonmolybdänphosphat etc.

Bei der titrimetrischen Chlorbestimmung durch Silberlösung ist Zusatz von luminiumnitrat vorteilhaft. — Suspensionen von Erde oder Thon werden durch alkwasser schnell sedimentiert, während Alkalien, Alkalikarbonate, -Phos-hate und -Oxalate nicht in diesem Sinne wirken. — Der Verf. giebt noch ne ganze Reihe von Beispielen, die zum Teil aus der täglichen Laboratoriums-raxis bekannt sind. — In seiner zweiten Abhandlung giebt der Verf. eine usammenstellung der bisher zur Erklärung der Flockung aufgestellten Theorien. *Rosenheim.*

ber Elektrosynthese, von W. G. Mixter. (*Amer. Journ. Sc.* (*Sill.*) IV. s. [1897] **4,** 51—62.)

Quantitative Studien über die Vereinigung verschiedener Gase unter dem influfs der Glimmentladung. Untersucht wurden folgende Gaspaare: H und

O, CO—O, CH_2—O, C_2H_4—O, C_2H_2—O, C_2H_6- O. Der früher ausgesprochenen Ansicht, dafs beim Durchgang der elektrischen Entladung durch Gase diese in Ionen zerfallen, durch deren Vereinigung dann die verschiedenen Synthesen zu stande kommen, kann der Verf. sich nicht aufschliefsen. *Rosenheim.*

Über die Chemie der heifsesten Sterne. Von J. NORMAN LOCKYER. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] **61**, 148—213.)

Fergusonit, ein endothermisches Mineral, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] **62**, 325—329.)

Wird der Fergusonit auf eine Temperatur von 500—600° erhitzt, so erglüht er plötzlich und läfst einen grofsen Teil des in ihm enthaltenen Heliums entweichen. Der Rest dieses Gases wird beim Glühen mit $KHSO_4$ ausgetrieben. Die Verf. geben in der vorliegenden Arbeit eine vollständige Analyse sowohl des Minerals als auch der entweichenden Gase. Die Dichte des Fergusonits vor dem Erglühen ist 5.619, nachher 5.375. Die beim Entweichen des Heliums pro g Mineral entwickelte Wärme ist =809 cal. Sp. W=0.1069 von 0—17.3°. — Da der Fergusonit völlig kompakt erscheint, so ist das Helium zweifellos chemich gebunden, doch ist es bisher nicht möglich, zu sagen, mit welchem Elemente es in näherer Beziehung steht. — Noch zwei Mineralien sind bekannt, welche sich endothermisch verhalten; es sind dies: Gadolinit und Äschinit Nur letzterer enthält Helium. Bei dem Umwandlungsprozefs, der weit schwächere Wärmeentwickelung als beim Fergusonit bedingt, nimmt die Dichte zu, im Gegensatz zu dem letzteren Mineral. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung einiger Metalle und anderer Substanzen auf die photographische Platte, von W. J. RUSSELL. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] **61**, 424—433.)

Die Thatsache, dafs Uran und seine Salze auf die photographische Platte ähnlich wie Lichtstrahlen einwirken, ist schon seit längerer Zeit bekannt. Der Verf. hat nun gefunden, dafs diese Eigenschaft des Urans von einer ganzen Reihe anderer Metalle geteilt wird und dafs auch zahlreiche andere Körper sich ähnlich verhalten. Für die Einwirkung auf die photographische Platte ist keineswegs eine direkte Berührung des betreffenden Körpers notwendig, sondern auch durch Schichten von Gelatine, Papier, Glas etc. machen sich die Wirkungen bemerkbar. *Rosenheim.*

Über einige organische Verbindungen mit anorganischen Radikalen, von A. MICHAELIS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1897] **30**, 2821—2822.)

Die vorliegende Arbeit giebt eine kurze allgemeine Einleitung zu den in den folgenden Referaten näher besprochenen Abhandlungen über „die Einführung anorganischer Radikale in organische Verbindungen". Der Verf. macht darauf aufmerksam, dafs es besonders leicht ist, durch Einwirkung von $SeCl_4$ und $TeCl_4$ auf Anisol, Phenetol und Ketone die Gruppen $SeCl_3$ und $TeCl_3$ in organische Körper einzuführen.

Über die Wismutverbindung (siehe weiter unten) bemerkt er, dafs die vom fünfwertigen Wismut sich ableitenden Verbindungen beständiger als die Verbindungen dreiwertigen Wismuts sind. *Rosenheim.*

Über organische Selenverbindungen, von A. MICHAELIS und FR. KUNCKELL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1897] **30**, 2823—2828.)

In Fortsetzung der früheren Arbeit (Ber. 28. 609) wurde die Einwirkung von Selenylchlorid und Selentetrachlorid auf organische Körper weiter studiert.

Dargestellt wurden aus 2 Mol. α-Naphtolmethyläther und 1 Mol. Selenylchlorid das Seleno-α-Naphtolmethyläther, $Se(CH_3O \cdot C_{10}H_6)_2$ (Smp. 138°, leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol), aus β-Naphtolmethyläther und $SeCl_2$ der Seleno-β-Naphtolmethyläther (Smp. 162°, leicht löslich in Benzol, weniger löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, nadelförmige Krystalle), sowie die entsprechenden Äthylverbindungen Seleno-α-Naphtoläthyläther (citronengelbe Nädelchen, Smp. 149°, leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Alkohol) und Seleno-β-Naphtoläthyläther (rein weiſse Nadeln, Smp. 176°). Durch Einwirkung von $SeCl_2$ auf Phenol, Resorcin und Naphtol erhält man nur aus letzterem eine krystallisierende Verbindung. Selenophenol, $Se(C_6H_4.OH)_2$, ist amorph; Selenylresorcin, $SeO(C_6H_3(OH)_2)_2$, ist eine rotbraune, spröde Masse vom Smp. 170—173°; Seleno-β-Naphtol, $Se(C_{10}H_6.OH)_2$, bildet kleine, rotglänzende Blättchen. Smp. 186°. — Aus $SeCl_4$ und Aceton ensteht das schön krystallisierende Dichlorselenoaceton, $(CH_3—CO—CH_2)_2.SeCl_2$ (weiſse Nadeln, Smp. 82°, leicht veränderlich); noch besser charakterisierte Verbindungen bilden sich bei Anwendung fett-aromatischen Ketonen; z. B. aus Acetophenon das Dichlorselenoacetophenon $(C_6H_5.CO.CH_2)_2SeCl_2$ (weiſse Nadeln, Smp. 122°, beständig, unlöslich in Äther, leicht löslich in heiſsem Alkohol und Chloroform). Die Konstitution dieser Körper ist nicht streng erwiesen, doch scheint der aliphatische Rest in Reaktion zu treten, da Benzophenon mit $SeCl_4$ nicht reagiert. *Rosenheim.*

Über organische Tellurverbindungen, von E. Rust. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2828—2834.

Das Tellurtetrachlorid erweist sich gegen organische Substanzen als ebenso reaktionsfähig, wie die Chloride des Selens. Aus Anisol und $TeCl_4$ erhält man das Dichlortelluroanisol, $TeCl_2(C_6H_4.OCH_3)_2$ (gelbe Krystallnadeln, Smp. 190°, löslich in Äther, Chloroform und Benzol), welches durch Natronlauge in Dihydroxyltelluroanisol, $Te(OH)_2(C_6H_4.OCH_3)_2$ (amorphes, weiſses Pulver, löslich in Alkalien und Säuren), übergeht. Durch Behandlung dieses Körpers mit Säuren wurden das dem Chlorid entsprechende Byromid (gelbe Krystallnadeln, Smp. 183.5°), Jodid (rotbraune, glänzende Blättchen, Smp. 170°) und Nitrat (farblose, derbe Krystalle, Smp. 127—128°) dargestellt. Verwendet man Phenetol statt Anisol, so erhält man die analogen Verbindungen: Dichlortellurophenetol, $(C_2H_5O.C_6H_4)_2TeCl_2$ etc. Mit Phenol bildet $TeCl_4$ eine Additionsverbindung $TeCl_4.2C_6H_5(OH)$ (gelbe, krystallinische Masse, welche sich bei 182—183° ohne zu schmelzen bräunt), dagegen entsteht mit Resorcin das Dichlortelluroresorcin, $TeCl_2(C_6H_3(OH)_2)_2$ (gelbe Krystalle, Smp. 188—189°), das sich in Dihydroxyltelluroresorcin überführen läſst. Naphthole geben mit $TeCl_4$ keine krystallisierten Verbindungen. Mit Ketonen kondensiert sich das Tellurtetrachlorid wie die entsprechende Selenverbindung. Ausgenommen ist Aceton. Dichlortelluroacetophenon, $(C_6H_5.CO.CH_2)_2TeCl_2$, bildet feine, gelbweiſse Nadeln vom Smp. 186—187°; geht durch Permanganat in tellurige Säure und Chloracetophenon über (Konstitutionsbeweis). Dichlortelluro-p-Anisylmethylketon, $(CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2)_2TeCl_2$, nadelförmige Krystalle. Smp. 190°. Dichlortelluro-p-Tolylmethylketon, $(CH_3.C_6H_4.CO.C(H_2)_2TeCl_2$, weiſse Nadeln, unter 200° unter Grünfärbung schmelzend. *Rosenheim.*

Über die Antimonderivate des Anisols und Phenetols. Von Carl Löloff. (*Ber. deutsch. chem. Ges.*) [1897] **30**, 2834—2843.)

Zur Darstellung des dem Trianisylarsin analogen Stibins lassen sich

mit Vorteil zwei Methoden anwenden: entweder man behandelt ein Gemisch p-Bromanisol und Antimontrichlorid in Benzollösung mit metallischem Natrium, oder aber man erhitzt Bromanisol am Rückflufskühler mit Antimonnatriun.

Das Trianisylstibin, $(CH_3O.C_6H_4)_3Sb$, krystallisiert in farblosen Rhomboëdern, schmilzt bei 180.5—181°, ist leicht in Chloroform, in fast allen anderen organischen Lösungsmitteln schwierig löslich. Mit Quecksilberchlorid bildet es eine weifse, krystallinische, in Chloroform schwer lösliche Doppelverbindung. $(CH_3O.C_6H_4)_3Sb, HgCl_2$, die beim Kochen mit Alkohol p-Anisylquecksilberchlorid, $Cl—Hg—C_6H_4.OCH_3$, bildet. Aus dem Trianisylstibin erhält man durch Kupferchlorid das Trianisylstibindichlorid (Smp. 116—117, in Benzol, Chloroform, Äther leicht löslich, krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in grofsen prismatischen Krystallen), während das entsprechende Bromid und Jodid direkt durch Addition von Halogen entstehen. Trianisylstibindibromid, $(CH_3O.C_6N_4)_3SbBr_2$, krystallisiert in dünnen Blättchen vom Smp. 123°. Trianisylstibindijodid bildet gelbe, monokline Blättchen vom Smp. 116°. Das entsprechende Nitrat Trianisylstibinnitrat entsteht aus dem Bromid und $AgNO_3$; des bildet feine, kurze Nädelchen, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen. Durch Alkali erhält man aus den Halogenverbindungen das Trianisylstibinoxyd, $(CH_3O.C_6H_4)_3SbO$ (Smp. 191°, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform), das durch Halogenwasserstoffsäuren wieder in die Halogenverbindungen übergeht. Ein entsprechendes Sulfid wurde nicht erhalten.

Läfst man auf das Trianisylstibin Chlor einwirken, so tritt tiefgehende Zersetzung ein und man erhält Dichloranisylstibintrichlorid, $(CH_3O.(C_6H_2Cl_2)_2SbCl_3$, farblose Krystalle vom Smp. 184°, welche beim Kochen mit Alkohol und Wasser in Dichloranisylstibinsäure, $(CH_3O.C_6H_2Cl_2)_2SbO.OH$, ein amorphes Pulver, übergeht.

Die den Anisylverbindungen entsprechenden Phenetylverbindungen entstehen genau wie die ersteren, lassen sich jedoch schlechter isolieren.

Triphenetylstibin, $(C_2H_5O.C_6H_4)_3Sb$, warzenförmig angeordnete Nadeln, Smp. 82—83°, sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther. Die Quecksilberchloriddoppelverbindung ist ein krystallinisches, weifses Pulver, das unter Zersetzung schmilzt. — p-Triphenetylstibindichlorid, $(C_2H_5O.C_6H_4)_3SbCl_2$, schmilzt bei 84°. p-Triphenetylstibindibromid krystallisiert in feinen Nadeln, schmilzt bei 110—111°. p-Triphenetylstibindijodid bildet prismatische Krystalle vom Smp. 121—122°. Das p-Triphenetylstibinnitrat schmilzt bei 151—152°. Ein entsprechendes Oxyd, wie bei den Anisylverbindungen, wurde nicht erhalten. *Rosenheim.*

Über einige aromatische Wismutverbindungen, von Arnold Gillmeister.
(*Ber. deutsch. chem. Ges.*) [1897] **30**, 2843—2850.)

Bei der Einwirkung von Jod auf Wismuttriphenyl in ätherischer Lösung erhielt man nicht, wie anzunehmen war, ein Additionsprodukt $(C_6H_5)_3BiJ_2$, sondern es trat vollständige Zersetzung und Abspaltung der Phenyle ein. Auch aus Triphenylwismutdichlorid und KJ entsteht nicht der genannte Körper, sondern das Diphenylwismutjodid, $(C_6H_5)_2BiJ$, citronengelbe Nadeln vom Smp. 133°. Direkt nitrieren läfst sich das Triphenylwismut mit Salpeterschwefelsäure nicht, und zwar weil es völlig zersetzt wird; dagegen läfst sich die Nitrierung des Triphenylwismutdichlorids und noch besser des Nitrates ausführen. Aus dem letzteren erhält man — allerdings zunächst mit anderen Produkten stark ver-

unreinigt — das Dinitrophenylwismutdinitrat, $(C_6H_4.NO_2)_2C_6H_5.Bi(NO_3)_2$, welches schwach gelbe, glänzende Prismen bildet, die sich bei ca. 150° unter Feuererscheinung und schwacher Explosion zersetzen. Durch Salzsäure entsteht aus diesem Dinitrat das Dichlorid, feine Nadeln vom Smp. 136°.

Aus o-Bromtoluol und Wismutnatrium erhält man o-Wismuttritolyl, o-$(C_6H_4.CH_3)_3Bi$, farblose, schön ausgebildete Rhomboëder vom Amp. 128.5°. Chlor addiert sich leicht an diese Verbindung und bildet ein Dichlorid, das in rhombische Krystallen vom Smp. 160° krystallisiert. Ebenso leicht bildet sich das Dibromid (gelber, krystallisierter Niederschlag vom Smp. 125°), während aus dem Chlorid durch $AgNO_3$ das Dinitrat $(C_6H_4.CH_3)_3Bi(NO_3)_2$ entsteht.

Auf demselben Wege wie das o-Wismuttritolyl erhält man aus Monobromparaxylol und Wismutnatrium das p-Wismuttrixylyl als schneeweiße, verfilzte Nadeln vom Smp. 194.5°. Mit Chlor und Brom erhält man ein Dichlorid Smp. 167.5°) und ein Dibromid (Smp. 130°).

p-Wismuttricumyl, $C_6H_4.C_3H_7)_3Bi$, entsteht aus p-Bromcumol, $C_6H_4<^{Br}_{C_3H_7}$ und Wismutnatrium; es bildet glänzende, rhomboëdrische Tafeln vom Smp. 159°, die in Chloroform leicht löslich sind. Die Halogenderivate entstehen in der bekannten Weise.

Die Darstellung von p-Wismuttrianisyl, $(p\text{-}C_6H_4.OCH_3)_3Bi$, geschieht nach der gewöhnlichen Methode aus p-Bromanisol und Wismutnatrium. Die Verbindung bildet würfelförmige Krystalle vom Amp. 190°. Mit Brom in Chloroformlösung entsteht ein Dibromid, $(CH_3O.C_6H_4)_3BiBr_2$, welches in gelben Nadeln vom Smp. 103° krystallisiert. Chlor dagegen wirkt gleichzeitig substituierend unter Bildung von $(CH_3O.C_6H_3Cl)_3BiCl_2$, farblose Krystalle vom Smp. 133.°

Die der Anisylverbindung entsprechende Phenetylverbindung entsteht wie die erstere, jedoch schwieriger. p-Wismuttriphenetyl, $(C_2H_5O.C_6H_4)_3Bi$, bildet farblose, monokline Prismen vom Smp. 78° Halogenderivate dieses Körpers wurden nicht erhalten. *Rosenheim.*

Über Zusammensetzung und Ursache der Schornsteinniederschläge aus Glasfabriken, von O. Grosse. (*Chem. Ind.* [1897] 20, 430—343.)

In den Schornsteinen der nach dem Siemens'schen Regenerationsystem gebauten Glasöfen setzen sich anorganische Niederschläge, teils krystallinisch, teils amorph ab, welche fast die sämtlichen im Glassatze vorkommenden Substanzan enthalten. Der Verf. hat eine Anzahl dieser Körper analysiert und schliefst aus den Analysen und einigen sich daran anschliefsenden Spezialversuchen, dafs sie nicht etwa als mechanisch durch die Ofengase mitgerissene Teile des Glassatzes zu betrachten sind, sondern dafs sie durch Sublimation entstanden sind. Da nun die betreffenden Körper nur als Chloride flüchtig sind, so nimmt er zur Erklärung der Niederschläge in den Schornsteinen an, dafs sich in den Glashäfen aus den stets als Verunreinigung vorhandenen Chlorverbindungen zunächst Metallchloride bilden, welche in den Schornstein sublimieren; durch Einwirkung der Ofengase, die SO_2 enthalten, entstehen aus den Chloriden Sulfate, welche dann zum Teil wieder durch verstärkte Hitze zersetzt werden, zum Teil durch verdampfende, arsenige Säure in Arsenate verwandelt werden. *Rosenheim.*

Verbesserte Form des Bunsenbrenners, von Hugh Marchall. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 17, 395.)

Die Öffnung für die Gaszufuhr ist bei diesem Brenner in der Seitenwand

angebracht; die Luft tritt von unten in das Rohr ein; dadurch wird erreicht, dafs die Eintrittsöffnung für das Gas durch in das Brennerrohr fallende Substanzen nicht verstopft werden kann. *Rosenheim.*

Apparat zum Sammeln von Gasen, die in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel gelöst sind, von Prof. Frank Clowes. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 210—211.)

Über eine mit grosser Oberfläche wirkende Gaswasch- und Trockenflasche, von Paul Fuchs. (*Zeitschr. angew Chem.* [1898] 77.)

Thermometer mit Kompensierung der thermischen Nachweisung, von Gustav Müller. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 29.)

Luftdruckregulator für Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium, von Albert Moye. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 3—4.)

Über die neuere Entwickelung der Flammenbeleuchtung, von H. Bunte. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 5—25.)

Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 22. November 1897. *Rosenheim.*

Ein neuer Bestandteil der atmosphärischen Luft, von William Ramsay und Morris W. Travers. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] **63**, 405—408.)

750 ccm flüssige Luft wurden bis auf 10 ccm verdunstet und die aus diesen entstehenden Gase in der üblichen Weise von Sauerstoff und Stickstoff befreit. Es verblieben 26.2 ccm Gasrückstand, die das Argonspektrum schwach, dagegen ein bisher nicht beobachtetes Spektrum zeigten, das durch die Feststellung der Wellenlängen einer ganzen Reihe Linien, deren charakteristischste im Gelb und Grün liegen, bestimmt wurde. Die Dichte des Gases liegt zwischen Argon und Stickstoff; es ist weniger flüchtig als N, O und Ar; wie letzteres ist es einatomig. Die Verf. schlagen den Namen „Krypton" vor. *Rosenheim.*

Bericht der Kommission über die Festsetzung der Atomgewichte. (Mitglieder H. Landolt, W. Ostwald, R. Seubert.) (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 2761—2768.)

Von einer Kommission analytischer Chemiker wurde an den Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft die Anfrage gerichtet, welche Atomgewichte den praktisch analytischen Berechnungen zu Grunde zu legen seien. Es wurde darauf zur Entscheidung dieser Frage von dem Vorstande eine Kommission, bestehend aus den drei genannten Mitgliedern, niedergesetzt, welche einstimmig folgende Vorschläge machte: 1. Als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte soll das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16.000 angenommen werden, und die Atomgewichte der anderen Elemente sollen auf Grund der unmittelbar oder mittelbar bestimmten Verbindungsverhältnisse zum Sauerstoff berechnet werden. 2. Als Atomgewichte der Elemente werden für den Gebrauch der Praxis die in der Tabelle (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, Seite 2762) enthaltenen, zur Zeit wahrscheinlichsten Werte vorgeschlagen. Die Zahlen für die Atomgewichte sind mit wenigen Ausnahmen so angegeben, dafs die letzte Stelle noch als sicher gelten kann. Der Tabelle angefügt sind einige Angaben der Kommissionsmitglieder, welche die für die Wahl der Atomgewichtseinheit mafsgebenden Gesichtspunkte, die zum gröfsten Teil bekannt sein dürften, noch einmal scharf hervorheben. *Rosenheim.*

Über das Arbeiten bei niederen Temperaturen, von WALTER HEMPEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 2993—2997.)

Aus einer Reihe messender Versuche über das Wärmeisolationsvermögen verschiedener Körper, die so ausgeführt wurden, daſs in Gefäſse, welche wie die DEWAR'schen Vakuumisolationsgefäſse gestaltet waren, an Stelle des Vakuums ein Isolator eingeführt und dann nach bestimmten Zeitintervallen Temperaturmessungen ausgeführt wurden, ergab sich, daſs Eiderdaunen und trockene Wolle höchstens von den am besten evacuirten DEWAR'schen Gefäſsen in Bezug auf Isolierfähigkeit übertroffen werden.

Es wird ein praktischer Apparat zum Kondensieren von Gasen beschrieben und Vorschriften zum Kühlen mit fester Kohlensäure und Äther aufgestellt, die sich referierend nicht wiedergeben lassen. *Rosenheim.*

Über Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom, von G. BREDIG und F. HABER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 2741—2752.)

Schaltet man eine blanke Bleiplatte als Kathode an eine Stromquelle von starker Spannung und berührt mit derselben eine sehr verdünnte Schwefelsäure, in der die Anode sich befindet, so tritt am Blei eine Verstäubungserscheinung ein. Während diese Erscheinung nun in saurer Lösung an sehr enge Konzentrationsgrenzen gebunden ist, findet sie sehr leicht in alkalischer Lösung bei beliebiger Konzentration statt. Der entstehende Bleistaub ist sehr fein verteilt. Durch Zusatz von Chromat wird die Zerstäubung in beiden Fällen aufgehoben. In alkalischer Lösung zerstäuben auch Quecksilber, Zinn, Roses Metall, Wismut, Thallium, Arsen und Antimon; nicht aber Zink und Cadmium, sowie die schwer schmelzbaren Metalle. In saurer Lösung zerstäuben auſser Blei auch Kathoden aus Wismut und Roses Metall. Zur Erklärung der Erscheinungen wird angenommen, daſs in alkalischer Lösung eine Legierung zwischen Alkalimetall und Kathode sich bildet, welche bei der Zersetzung mit Wasser die Zerstäubung hervorbringt. Die Zerstäubung in saurer Lösung ist zu unterscheiden von den an verschiedenen Metallen beobachteten Auflockerungserscheinungen. Eine völlige Erklärung aller beschriebenen Vorgänge ist bisher nicht möglich. *Rosenheim.*

Argon und Helium.

Notiz über die Verflüssigung von Wasserstoff und Helium, von JAMES DEWAR. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] **73**, 528—535.

In der Einleitung giebt der Verf. zunächst eine historische Übersicht über die Arbeiten von WROBLEWSKI, OLSZEWSKI und seine eigenen Versuche, welche die Verflüssigung des Wasserstoffes zum Gegenstand hatten. — Mit Hilfe eines dem früher (*Proc. Roy. Inst.* **1896**) beschriebenen ähnlichen Apparates ist es nunmehr gelungen, Wasserstoff als statische Flüssigkeit darzustellen. Zum Kühlen diente flüssige Luft, welche das Gas auf eine Temperatur von -205° brachte; der Druck betrug 180 Atmosphären. Flüssiger Wasserstoff ist eine klare, farblose Flüssigkeit ohne Absorptionsspektrum mit gut ausgebildetem Meniskus. Der Brehungsindex ist relativ hoch. Das spezifische Gewicht wurde durch Verdunsten eines gemessenen Volumens und Bestimmung des Volumens und Gewichtes des entstandenen Gases zu rund 0.07 gefunden (H im Palladiumwasserstoff hat das spez. Gew. 0.62). Der Siedepunkt ist -238° C. Im festen

Zustande wurde Wasserstoff noch nicht erhalten. — Durch Eintauchen einer mit Helium gefüllten Röhre in flüssigen Wasserstoff konnte auch das Helium im flüssigen Zustande erhalten werden. In flüssiger Luft kondensiert Helium sich nicht. *Rosenheim.*

Die Homogenität des Heliums, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] **62**, 316—324.)

In einer früheren Arbeit (*Proc. Roy. Soc.* **60**, 206) war es gelungen, das Helium durch Diffusion in zwei Teile von verschiedener Dichte zu zerlegen. Die Versuche wurden mit einem Apparate, der eine sehr gründliche, systematische fraktionierte Diffusion gestattete, wiederholt, wobei eine leichtere Fraktion von der Dichte 1.98 (H = 1) gewonnen wurde, die sich bei weiterer Diffusion nicht mehr änderte, während der schwere Rückstand sich noch weiter zerlegen liefs. Die spektroskopische Untersuchung ergab nun, dafs dieser letztere noch Argon — und zwar wie sich aus der Dichte und dem Brechungsvermögen berechnet 1.05—1.63 % — enthält. Das Argon entstammt zweifellos dem Cleveit, der zur Darstellung des Heliums gedient hatte. Die Vermutung, dafs das Helium aus zwei Gasen besteht — die Verf. hatten die Gegenwart eines Gases mit dem Atomgewicht 20, dessen Existenz nach dem periodischen System vorauszusehen wäre, erwartet — scheint demnach widerlegt; immerhin ist nicht ausgeschlossen, dafs zwei im Atomgewicht nahezu übereinstimmende Elemente — im Helium vorhanden sind. *Rosenheim.*

Versuch, Helium und Argon durch rotglühendes Palladium, Platin oder Eisen diffundieren zu lassen, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] **61**, 267.)

Während Wasserstoff schon bei verhältnismäfsig niedrigen Temperaturen durch Eisen, Palladium und Platin diffundiert, sind diese Metalle für Argon und Helium selbst bei mehr als 900° C. völlig undurchlässig; ein weiterer Beweis ihrer Inaktivität. *Rosenheim.*

Die Spektren des Argons, von JOHN TROWBRIDGE und THEODOR WILLIAM RICHARDS. (*Phil. Mag.* [1897] **43**, 77—83.)

Beim Argon ist bekanntlich unter verschiedenen Verhältnissen bald ein rotes, bald ein blaues Spektrum beobachtet worden. Die Verf. verwendeten zu ihrer Beobachtung eine Argonröhre von 1 mm Druck, die mit einer Accumulatoren-Batterie von 5000 Zellen in Verbindung stand. Das rote Spektrum erscheint bei einer Klemmenspannung von ca. 2000 Volt, wird jedoch nach dem Entstehen durch eine weit niedrigere elektromotorische Kraft aufrecht erhalten. Wird in den Stromkreis Funkenstrecke und Kondensator eingeschaltet, so erscheint das blaue Spektrum, welches also intermittierenden, oscilllierenden Entladungen seinen Ursprung verdankt. *Rosenheim.*

Über das Auftreten der Linien des Cleveit und anderer neuer Gase in den heifsesten Sternen, von J. NORMAN LOCKYER. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] **62**, 52—67.)

Wasserstoff.

Über den Einflufs der Feuchtigkeit auf die Viskosität des Wasserstoffs, von Lord RAGLEIGH. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] **62**, 112—116.)

CREOKES hatte bei der Bestimmung der Viskosität des Wasserstoffs sehr von einander abweichende Resultate bekommen; die Differenzen setzt er auf

Rechnung einer Spur Wasserdampf, die er nicht entfernen konnte. Bei einer Wiederholung der Versuche von CROOKES fand der Verf., daſs in der That der Wasserdampf auf die Viskosität des Wasserstoffs nur einen minimalen Einfluſs ausübt. Das Verhältnis der Viskosität des Wasserstoffs zu der der Luft fand er = 0.536, während STOKES dasselbe zu 0.500 bestimmt hatte. Eine Erklärung für diese Abweichung kann der Verf. nicht geben. *Rosenheim.*

Gruppe I.

Die Zusammensetzung und Löslichkeit von Natriumferrocyanid, von JAMES T. CONROY. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1898] **17**, 103—106.)

Der Wassergehalt des Salzes, über welche in der Litteratur verschiedene Angaben vorkommen, wurde zu 10 Mol. festgestellt. Die Bestimmung der Löslichkeit von 0—100° ergab, daſs das Natriumferrocyanid unterhalb 54° schwerer, oberhalb dieser Temperatur leichter löslich ist als das entsprechende Kaliumsalz. Ferner wurden Versuche angestellt über die Löslichkeit der beiden Salze in Lösungen mit gleichem Metallion, welche mit den modernen theoretischen Anschauungen im Einklang stehen. *Rosenheim.*

Die Ammoniaksodafabrikation und der Sodahandel der Vereinigten Staaten, von J. A. BRADBURN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 14, 55—59, 78—83 und 102—106.)

Über den Einfluſs des Salzzusatzes in der Ammoniaksodafabrikation, von KONRAD W. JURISCH. (*Zeitsch. angew. Chem.* [1897] 688—691 und 713—717.)

Technische Untersuchung, die im Orginal nachgesehen werden muſs. *Rosenheim.*

Abwässer der Ammoniaksodafabriken, von KONRAD W. JURISCH. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 130—135.)

Bildung von metallischem Natrium aus Natriumsuperoxyd, von HEINRICH BAMBERGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 451.)

Beim Erhitzen von Natriumsuperoxyd mit Kohle oder Calciumcarbid auf ca. 300—400° tritt unter heftigem Erglühen Reduktion ein, wobei metallisches Natrium abdestilliert. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

1. $3Na_2O_2 + 2C = 2Na_2CO_3 + Na_2$, bezw.
2. $7Na_2O_2 + 2CaC_2 = 2CaO + 4Na_2CO_3 + 3Na_2$.

Der Versuch ist su Demonstrationszwecken sehr geeinet. *Rosenheim.*

Dissociationsspektren geschmolzener Salze. Alkalimetalle: Natrium, Lithium, von A. DE GRAMONT. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **17**, 77—80.

Durch elektrische Funken bei starker Kondensation wurde das Spektrum geschmolzener Salze der Alkalimetalle untersucht. Die Linien des Metalls ergaben sich nach Abzug der Linien der Metalloïde. Unter den gewählten Versuchsbedingungen traten nur die Linien der Elemente und keine Banden in der Verbindung auf. Bei Untersuchung der Karbonate erhält man nur das Spektrum des Metalles, da das Spektrum des Kohlenstoffs nur unter ganz besonderen Bedingungen auftritt. Die Dissociation der einzelnen Salze nimmt in folgender Reihenfolge ab:

Chloride, Bromide Jodide, Sulfate, Phosphate, Karbonate und Fluoride.

E. Davidis.

Dissociationsspektren geschmolzener Salze, von A. DE GRAMONT. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 780—82.

Nach der oben angegebenen Methode wurden die Dissociationsspektren von Kalisalzen untersucht und hieraus das Spektrum des Kaliums abgeleitet.

E. Davidis.

Die chemischen Eigenschaften konzentrierter Lösungen einiger Salze. Teil I. Kalium-Doppel-Karbonate. Von WILLIAM COLEBROOK REYNOLDS. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] **73**, 262—267.)

Konzentrierte Lösungen von Kaliumkarbonat lösen eine ganze Anzahl von Schwermetallsalzen auf unter Bildung von Doppelkarbonaten, die je nach der Natur der zweiten Basis mehr oder weniger gut krystallisieren. Zur Darstellung eignen sich am besten die Acetate oder Nitrate der Schwermetalle. Es wurden so erhalten:

1. **Kupferkaliumkarbonat**, a. $CuK_2(CO_3)_2$ (wasserfrei), dunkelblaue, sechsseitige Tafeln; b. $CuK_2(CO_3)_2 + 1H_2O$, hellblaue, seidenglänzende Nadeln; c. $CuK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$, grofse, viereckige, grünblaue Tafeln.
2. **Kobaltkaliumkarbonat**, $CoK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$, sechsseitige rosa Krystalle.
3. **Nickelkaliumkarbonat**, $NiK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$, schwachgrüne Krystalle.
4. **Magnesiumkaliumkarbonat**, $MgK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$.
5. **Mangankaliumkarbonat**, $MnK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$, sehr schwer in der Karbonatlösung löslich, mufs in der Kälte dargestellt werden.
6. **Ferrokaliumkarbonat**, $FeK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$, weifse Stufen.
7. **Calciumkaliumkarbonat**, $CaK_2(CO_3)_2$, wasserfrei, Krystallform von Nr. 1—5 abweichend.
8. **Silberkaliumkarbonat**, $AgKCO_3$, weifs leicht reduzierbar.
9. **Wismutkaliumkarbonat**, $Bi_2OK_4(CO_3)_4 + H_2O$.

Die sämtlichen Verbindungen werden von viel Wasser zersetzt. Nr. 2, 3, 4, 8 sind bereits früher auf andere Weise erhalten worden. Die übrigen Verbindungen waren bisher unbekannt.

Rosenheim.

Über Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen, von FRIEDRICH BULLNHEIMER. (*Ber. deutch. chem. Ges.* [1898] **31**, 1453—1457.)

Aus Kupferhydroxyd, Glycerin, Ätznatronlösung im gewissen Verhältnis wurde durch Zusatz von Alkohol eine Verbindung $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + C_2H_5OH + 9H_2O$ in hellblauen kleinen Krystallnadeln, die ziemlich zersetzlich sind, erhalten. In Gegenwart einer gewissen Menge von Natronsalpeter unter veränderten Versuchsbedingungen dagegen erhält man: den in sechseitigen Täfelchen krystallisierenden Körper $C_3H_5O_3CuNa + 3H_2O$, der stets mit $NaNO_3$ verunreinigt ist. Nach einer ähnlichen Methode erhielt man ein Lithumkupferhydrat $C_3H_5O_3CuSi + 6H_2O$, ein ultramarinblaues Krystallpulver.

Rosenheim.

Beziehungen zwischen dem krystallographischen Charakter isomorpher Salze und dem Atomgewicht der in ihnen enthaltenen Elemente. Eine vergleichende krystallographische Studie der normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium, von ALFRED EDWIN TUTTON. (*Journ. Chem. Soc.* [1897] 71, 846—920.)

Die vorliegende, umfangreiche Arbeit beschäftigt sich besonders mit der Bestimmung der physikalischen Konstanten der Alkaliselenate. Nach einer Beschreibung der Darstellung des Materials werden die analytischen Daten gegeben, die die völlige Reinheit der untersuchten Körper garantieren. Es folgen

Löslichkeitsbestimmungen, die durch eine Tabelle über die spez. Gew. verschieden konz. Lösungen abgeschlossen werden. — Die morphologisch-krystallographische Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung sämtlicher Krystallwinkel, der Axenverhältnisse und der Spaltbarkeit. — Wegen der grofsen Zerfliefslichkeit der Krystalle waren zur Bestimmung ihres spez. Gew. besondere Vorrichtungen nötig. — Besonders eingehend sind die optischen Eigenschaften studiert. Es wurden untersucht: Lage der optischen Axenebene und der Mittellinien in derselben; Winkel der optischen Axen und seine Änderung mit der Temperatur; die Brechungsexponenten für alle Axen und für verschiedene Linien des Spektrums, sowie der Einflufs der Temperatur auf den Brechungsexponenten. Aus den letzteren Zahlen sind die molekularen optischen Konstanten (Refraktion, Dispersion) berechnet. Schliefslich wurde noch das Refraktionsäquivalent der verschiedenen Körper in Lösung bestimmt.

Es ergaben sich zahlreiche Gesetzmäfsigkeiten, die folgendermafsen zusammengefafst werden: Die gesamten morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle der rhombischen normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium zeigen progressive Änderungen, welche sich anschliefsen an die Unterschiede der Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Alkalimetalle. Diese Änderungen sind also Funktionen der betreffenden Atomgewichte, und zwar im allgemeinen Funktionen ihrer höheren Potenzen. *Rosenheim.*

Die Zersetzung der Silbersalze durch Druck, von J. E. Clyers und F. Braun. (*Phil. Mag.* [1897] [5] **44**, 172—173.)

Carey Lea hatte bereits nachgewiesen, dafs durch hohen Druck Zersetzung der Silbersalze eintritt. Zum näheren Studium dieses Vorganges bestimmten die Verf. die elektromotorische Kraft, die auftritt, wenn AgBr zwischen Platin und Silber einem hohen Druck ausgesetzt wird. Die elektromotorische Kraft der Kette Pt—Br—Ag ist 0.95 Volt. Mit der Bromsilber-Kombination wurde im Maximum eine elektromotorische Kraft von 0.09 Daniell erhalten. Würde AgBr. durch AgCl resp. AgJ ersetzt, so erhielten die Verf. 0.03 resp. 0.04 Daniell. Unter hohem Druck wird AgBr sogar in 3—4 mm dicken Schichten transparent und vergröfsert seinen elektrischen Widerstand bedeutend.

Rosenheim.

Über Silberplumbit, von Friedr. Bullnheimer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 1287—1289.)

Aus dem Gemisch einer ammoniakalischen Silberlösung und einer alkalischen Bleilösung scheiden sich beim Erwärmen braune Nädelchen von der Zusammensetzung $Ag_2PbO_2 = Ag.O.Pb.O.Ag$ aus, welche monoklin und stark lichtbrechend sind. Beim Erhitzen verändert der Körper Farbe und Gewicht, ohne seinen Glanz einzubüfsen; beim Glühen wird er vollständig in Metall und Sauerstoff zersetzt. Unlöslich in Wasser, Ammoniak, Kalilauge; löslich in Essig- und Salpetersäure. HCl und H_2SO_4 greifen den Körper nur langsam an; schnell dagegen konz. H_2SO_4, HF und HJ. Spez. Gew. = 8.60. Die Farbe der Krystalle wird mit zunehmender Gröfse dunkler. *Rosenheim.*

Über die Natur einiger Kupfergläser, von Paul Zulkowski. (*Chem. Ind.* [1897] **20**, 134—139.)

Mittels geeigneter Kupferpräparate lassen sich drei verschiedene Arten von Gläsern herstellen: das durchsichtige, karminrote Rubinglas, das undurchsichtige, hochrote Hämatinon oder „Porpora“ und der mit metallglänzenden

Flittern durchsetzte Aventurin. Man nahm bisher meistens an, dafs im ersteren das Kupfer im metallischen Zustande gelöst sei, und zwar mufste man zur Erklärung gewisser Erscheinungen (z. B. dafs stark erhitztes Rubinglas beim schnellen Abkühlen farblos erstarrte) zwei verschiedene Modifikationen des Kupfers voraussetzen. In der Porpora sollte körnig ausgeschiedenes Kupfer, im Aventurin in Blättern ausgeschiedenes Kupfer enthalten sein. Der Verf. ist nun der Ansicht, dafs im Rubinglas gelöstes Kupferoxydul, in der Porpora krystallinisch ausgeschiedenes Kupferoxydul enthalten sei, während er über Aventurin mit den früheren Erklärern übereinstimmt. Zum Beweise läfst er auf die verschiedenen fein gepulverten Glassorten Kupferoxydammoniak einwirken. Diese wird nur beim Aventurin entfärbt, weil die Reaktion $Cu + CuO = Cu_2O$ vor sich geht; bei den beiden anderen Gläsern tritt keine Farbenänderung ein, weil sie kein metallisches Kupfer enthalten. Auf Grund dieser Annahmen giebt der Verf. eine Theorie über die Bildung der verschiedenen Kupfergläser, die, auf dem Boden der VAN'T HOFF'schen „Theorie der festen Lösungen" stehend, verschiedene bei der Fabrikation des Glases auftretende Erscheinungen zu erklären geeignet ist. *Rosenheim.*

Über Doppelthiosulfate von Kupfer und Kalium, von W. MUTHMANN und L. STÜTZEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 1732—1735.)

Eine Untersuchung der Doppelthiosulfate von Kupfer und Natriumführte zu dem Ergebnis, dafs die zahlreichen beschriebenen Verbindungen nur isomorphe Gemische sind. Die Verf. erhalten beim Vermischen von 80 g $K_2S_2O_3$ mit 20 g $CuSO_4$ und Verdünnen eine Verbindung $K_2S_2O_3, CuS_2O_3 = Cu<{S-SO_3K \atop S-SO_3K}$, die in weifsen Nadeln krystallisiert, welche sie als Kupferoxydverbindung ansprechen und für identisch erklären mit einem von COHEN (*Journ. Chem. Soc.* [1887] **51**, 38) beschriebenen Körper $Cu_2S_2O_3, 2K_2S_2O_3$. Das Verhalten gegen Reagentien soll für die Cupriformel sprechen. — Aus 15—20 g $K_2S_2O_3$ und 10 g $CuSO_4$ wurde dagegen beim Verdünnen auf 200 ccm eine Cuproverbindung der Zusammensetzung $Cu_2S_2O_3, 2K_2S_2O_3 + 2H_2O$ resp. $+ 4H_2O$ in gelben Prismen resp. in Krystallkörnern erhalten, das gleichfalls von COHEN jedoch mit $3H_2O$ beschrieben ist. *Rosenheim.*

Über Alkalithiosulfate des Kupfers, von A. ROSENHEIM und S. STEINHÄUSER. (Vorläufige Mitteilung.) (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 1876—1877.)

Die Verf. sind mit einer umfassenden Untersuchung über Alkalithiosulfate und Alkalisulfite des Kupfers, Silbers und Goldes beschäftigt. Die Natriumkupferthiosulfate erklären sie in Übereinstimmung mit MUTHMANN und STÜTZEL (vergleiche das vorige Referat) meistens für isomorphe Gemische. Die folgenden Salze wurden dargestellt: 1. $Cu_2S_2O_3.K_2S_2O_3 + 1^1/_2H_2O$, gelb, krystallinisch, 2. $Cu_2S_2O_3, 2K_2S_2O_3 + 1^1/_2H_2O$, gelbe Prismen, 3. $Cu_2S_2O_3, 2K_2S_2O_3$, weifse Nadeln, 4. $Cu_2S_2O_3.(NH_4)_2S_2O_3 + 1^1/_2H_2O$, gelbe Prismen, 5. $Cu_2S_2O_3$, $2(NH_4)_2S_2O_3 + 1^1/_2H_2O$, weifse Nadeln, 6. $Cu_2S_2O_3.2BaS_2O_3 + 4H_2O$, krystallinischer weifser Niederschlag. *Rosenheim.*

Über ein Fluorsulfat und ein Fluorphosphat des Kaliums resp. Rubidiums, von R. F. WEINLAND und J. ALFA. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 123—126.)

Beim Behandeln von Kaliumsulfat mit Flufssäure bildet sich ein Trikalium-

difluordisulfat $S_2O_7Fl_2HK_3.H_2O$, dem die Konstitution

$$O=\overset{Fl}{\underset{(OK)_2}{S}}-O-\overset{Fl}{\underset{OK\ \ OH}{S}}=O.H_2O$$

zukommen soll. Der Körper ist gut krystallisiert und recht beständig; ebenso das analoge Rubidiumsalz. Auf ähnliche Weise wie die Fluorsulfate kann man unter gewissen Bedingungen Fluorphosphate erhalten. Es wurden so dargestellt Monokaliummonofluorphosphat, $PO_3FlHK.H_2O$, dem die Konstitutionsformel $O=P\begin{smallmatrix}\diagup Fl\\ -OH.H_2O\\ \diagdown OK\end{smallmatrix}$ zugeschrieben wird, und das entsprechende Rubidiumsalz. Weder von den Sulfaten, noch von den Phosphaten liefsen sich die Natrium- und Ammonsalze erhalten. *Rosenheim.*

Der Sulman-Teed-Bromo-Cyanid-Prozefs zur Extraktion von Gold, von H. L. Sulmann und F. L. Teed. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 961—970.)

Metallisches Gold aus Erzen wird durch Kaliumcyanidlösung nur in Gegenwart von Sauerstoff gelöst. Da nun an letzterem leicht Mangel eintritt, so geht die Lösung oft nur langsam und unvollständig vor sich; dagegen verläuft der ganze Extraktionsprozefs sehr glatt, wenn dem Kaliumcyanid Bromcyan zugesetzt wird. — $CNBr + 3KCN + Au_2 = 2KAu(CN)_2 + KBr$. — Aus der so entstandenen Lösung wird das Gold durch Zinkstaub in besonderen Apparaten abgeschieden und dann durch Destillation vom überschüssigen Zink getrennt. Die ganze technische Anordnung und Arbeitsweise ist im Original nachzusehen. *Rosenheim.*

Die krystallinische Struktur von Gold- und Platinklumpen und von Goldbarren, von A. Liversidge. (*Journ. Chem. Soc.* [1897] 71, 1125—1131).

Durch Ätzung polierter Flächen wurde nachgewiesen, dafs sowohl die natürlich vorkommenden Goldklumpen, als auch die gegossenen Barren eine durchaus krystallinische Struktur zeigen. Ebenso verhält sich das Platin. Auf zahlreichen Tafeln sind Abbildungen der untersuchten Ätzflächen gegeben. *Rosenheim.*

Gruppe II.

Über das relative Verhalten der H- und K-Linie im Spektrum des Calciums, von William Huggins und Frau Huggins. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] **61**, 433—441.)

Aus dem Funkenspektrum des Calciums verschwinden bei abnehmender Konzentration des Calciums an den Polen nach und nach alle Linien mit Ausnahme der H- und K-Linie, welche auch noch bei aufserordentlich geringen Mengen dieses Elementes sichtbar sind. Aus diesen Thatsachen läfst sich das merkwürdige Verhalten der Calciumlinien im Sonnenspektrum erklären. *Rosenheim.*

Die Löslichkeit von Kalk in Gegenwart von Natrium- und Kaliumchlorid bei verschiedenen Temperaturen, von Godfrey L. Cabot. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 417—419.)

In verdünnten Lösungen von Natrium- und Kaliumchlorid ist Kalk leichter löslich als in reinem Wasser. Die Löslichkeit nimmt zu, bis $^1/_5$ der zur Sättigung nötigen Chloridmenge vorhanden ist, dann nimmt sie wieder ab und

erreicht bei gesättigten Chloridlösungen ein Minimum, welches tiefer liegt als die Löslichkeit in reinem Wasser, vorausgesetzt, dafs die Temperatur für jede Versuchsreihe konstant bleibt. Diese Regel gilt für sämtliche Temperaturen. Natriumchlorid löst in allen Fällen mehr Kalk als gleich starke Lösungen von Kaliumchlorid. Variiert man die Temperatur der verschiedenen Lösungen, so zeigt sich, dafs die Löslichkeit stets mit steigender Temperatur abnimmt. Die Maximalmenge an Kalk enthält eine Lösung von 60—120 g Chlorid im Liter bei möglicht niedriger Temperatur. Die Minimalmenge enthält eine gesättigte Chloridlösung bei Siedetemperatur. *Rosenheim.*

Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalks, von Prof. Karl Zulkowski. (*Chem. Ind.* [1898] **21,** 69—79 und 96—101.)

Der Verf. fafst die Resultate seiner sehr umfangreichen Untersuchung etwa folgendermafsen zusammen:

1. Die für die Cementerzeugung tauglichen Hochofenschlacken sind hochbasische Metasilikate, deren leicht stattfindende Selbstzersetzung nur durch plötzliche Abkühlung (Granulierung) hintangehalten werden kann.

2. Zufolge ihrer anhydridartigen Konstitution haben sie das Bestreben, Wasser aufzunehmen, was durch die Gegenwart alkalischer Substanzen wesentlich unterstützt wird, ohne dafs letztere eine chemische Verbindung eingehen. Silikate dieser Art werden als Hydraulite bezeichnet.

3. Bei langsamer Abkühlung solcher Schlacken findet eine Zersetzung oder Entmischung (analog der Entglasung) statt, wodurch die Eigenschaft, als Hydraulit zu wirken (vergl. 2. und 4.) vernichtet wird.

4. Die Wasserbindung der gepulverten hochbasischen Metasilikate ist mit einer Formänderung und Volumenvermehrung der Körner verbunden, wodurch dieselben alle vorhandenen Hohlräume ausfüllen und so allmählich zu kompakten Massen erstarren.

5. Portlandcement ist wie Schlackencement ein Gemisch eines der granulierten Hochofenschlacke analogen Hydraulits mit soviel Ätzkalk, als beim Brennen unverbunden zurückbleibt. Der Unterschied zwischen beiden besteht nur darin, dafs beim Schlackencement der notwendige Ätzkalk in Form von Kalkhydrat zugesetzt werden mufs.

6. Der Ätzkalk des Portlandcements läfst sich durch kein chemisches Agens quantitativ entziehen und seine Gegenwart nur indirekt darthun. *Rosenheim.*

Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes, von Prof. Karl Zulkowski. 1. Fortsetzung. (*Chem. Ind.* [1898] 21, 225—234.)

Die vorliegende Arbeit, eine Fortsetzung des obenstehenden Referates, beschäftigt sich hauptsächlich mit synthetischen Versuchen über die sogen. „Hydraulite". Auch die Borsäure wird in den Kreis der Betrachtungen gezogen. Die bereits in der vorigen Arbeit aufgestellte Erhärtungstheorie wird in vollem Umfange bestätigt. Für die einzelnen Angaben gilt das im vorstehenden Referat Gesagte. *Rosenheim.*

Darstellung und Eigenschaften der Boride des Calciums, Baryums und Strontiums, von Moissan und P. William. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 1015—1020.)

Darstellung von Calciumborid: Ein Gemenge von 1000 g trockenem Cal-

ciumborat, 630 g reinem Aluminium und 200 g fein pulverisierter Zuckerkohle wird sorgfältig getrocknet und 7 Minuten in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen (900 Amp. und 4 Volt) erhitzt. Auf die Ausbeute ist Dauer und gleichmäfsiges Erhitzen von grofsem Einflufs. Die erhaltene homogene Masse von metallglänzendem, krystallinischem Bruch wird nach dem Pulverisieren mit verdünnter Salzsäure behandelt; es entwickeln sich unangenehm riechende Gase von Wasserstoff, Acetylen, Methan und Borwasserstoff. Den Rückstand behandelt man mit kochender Salzsäure und wäscht alsdann mit Wasser. Um den resultierenden Rückstand noch von geringen Mengen harziger, organischer Substanz zu reinigen, wäscht man mit Äther und Toluol. Das Calciumborid behandelt man schliefslich mit Fluorwasserstoffsäure, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther.

Das so erhaltene Pulver ist noch durch etwas Graphit und Borkohlenstoff verunreinigt. Calciumborid, $CaBo_6$, ist ein glänzendes, schwarzes Pulver, welches aus kubischen, gelben, durchsichtigen Krystallen besteht; D_{15}.2.23; es ritzt Bergkrystall und Rubin und schmilzt beim Erhitzen im elektrischen Ofen zu einer homogenen Masse mit krystallinischem Bruch. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom ändert sich das Calciumborid nicht, — von Fluor wird es in der Kälte schon, von Chlor erst in der Rotglut angegriffen; an der Luft erhitzt, verbrennt es erst bei Rotglut; Schwefeldampf wirkt unter denselben Bedingungen ein. Wasser wirkt auf Calciumborid unter Wasserstoffentwickelung erst bei 1000° ein. Geschmolzenes Calciumborid wird von Wasser unter Wasserstoffbildung ohne Entstehung von Acetylen angegriffen. Demnach existiert scheinbar ein an Bor weniger reiches, durch Wasser zersetzliches Calciumborid. Gasförmige Wasserstoffsäuren wirken bei dunkler Rotglut ein; verdünnte und konz. Salpetersäure greift Calciumborid energisch an. Oxydationsmittel (Bleioxyd, Kaliumnitrat) wirken bei Rotglut heftig ein, Bromwasser zersetzt es langsam, geschmolzenes Kaliumkarbonat, Bisulfat und Kalilauge dagegen sehr energisch.

Strontiumborid, $SrBo_6$. Darstellung in gleicher Weise; schwarzes Krystallpulver, D_{15}.3.28. Eigenschaften analog dem Calciumborid; Fluor hingegen wirkt erst in der Hitze ein.

Baryumborid, $BaBo_6$. Darstellung nach derselben Methode, jedoch leichter; kleine regelmäfsige Krystalle D_{15}.4.36. *E. Davidis.*

Fabrikation von Chlorbaryum und Blanc fixe, von Konrad W. Jurisch. (*Zeitschn. angew. Chem.* **1898**, 198.)

Basische Cadmiumsalze, von M. Tassily. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **17**, 588—591.)

Erhitzt man konz. Lösungen von Cadmiumjodid, bezw. Cadmiumbromid mit Cadmiumoxyd im Rohr auf 200°, so erhält man in schlechter Ausbeute Cadmiumoxyjodid, CdJ_2, $CdO.3H_2O$, als doppelbrechende Krystalle, die von Wasser nicht zersetzt werden, und Kadmiumoxybromid, $CdBr_2.CdO.3H_2O$, kleine, auf polarisiertes Licht einwirkende Krystalle.

Bei Zusatz von konz. Ammoniak zu Lösungen von Cadmiumchlorid und Cadmiumbromid bilden sich gleichzeitig einbasisches Salz und ein Ammoniaksalz, welche nur schwer zu trennen sind. Mit verdünntem Ammoniak und verdünnten Salzlösungen entsteht zuerst ein Niederschlag des basischen Salzes und in den Mutterlaugen das Ammoniaksalz. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Ammoniaksalze entsprechen den Formeln $CdCl_2.2NH_3$, $CdBr_2.2NH_3$.

$CdJ_2.2NH_3$. Diese Verbindungen sind mit den beim Lösen der Cadmiumsalze in Ammoniak entstehenden Verbindungen identisch. Die bei diesem Verf. entstehenden Oxysalze sind von gleichem Typus wie die Salze von HABERMANN (*Monatsh. Chem.* 5, 432) und zeigen die Zusammensetzung $CdBr_2.CdO\,H_2O$ und $CdJ_2.CdO.H_2O$. Die basischen Salze werden durch Wasser gespalten. *E. Davidis.*

Über die Quecksilberhalogenverbindungen des Antipyrins, von C. SCHUYTEN. (*Bull. Acad. Belge* [3] [1897] **33**, 821—842.)

Sehr ausführliche Beschreibung über Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen des Antipyrins mit $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 und $Hg(CN)_2$. *Rosenheim.*

Die Einwirkung von Natriumhyponitrit auf Lösungen von Merkurisalzen, von P. CHANDRA RÂY. (*Journ. Chem. Soc.* [1897] 71, 1097—1104.)

Beim Umsetzen einer möglichst neutralen konz. Merkurinitratlösung mit einer solchen von Natriumhyponitrit — die nach ihrer Darstellung Kaliumsulfat enthält — entsteht ein weifser gelatinöser Niederschlag von der Zusammensetzung $Hg(NO)_2 + 3HgO + 5H_2O$. Bei Anwendung von $HgCl_2$ an Stelle von Merkurinitrat entsteht eine Verbindung $Hg(NO)_2 + 3HgO + 3H_2O$. Die Mutterlauge des ersten Körpers giebt beim Verdünnen oder beim längeren Stehen ein gelbliches, basisches Sulfat, $HgSO_4$, $2HgO$, $1/_2H_2O$ (die Schwefelsäure entstammt dem Kaliumsulfat) und nach dem Abfiltrieren dieses Körpers beim Kochen eine gelbe krystallinische Verbindung von derselben Zusammensetzung, doch wasserfrei. — Der Verf. nimmt in den Quecksilbernitriten und Hyponitriten eine direkte Bindung zwischen Metall und Stickstoff an. *Rosenheim.*

Neue Darstellungsweise von Merkurihyponitrit, von P. CHANDRA RÂY. Journ. Chem. Soc. [1897] 71, 1105—1106.)

Versetzt man eine neutrale Lösung von Merkurinitrit (Darstellung derselben *Journ. Chem. Soc.* 71, 348) mit Kaliumcyanid, so geht folgende Reaktion vor sich: $Hg(NO_2)_2 + 2KCN = Hg(NO)_2 + 2KCNO$. Beim Stehen setzt sich dann ein pulveriger Körper von der Zusammensetzung $3Hg(NO)_2 + 5HgO + 5H_2O = 3Hg(NO)_2 + 5Hg(OH)_2$ ab. *Rosenheim.*

Über Naphtholquecksilberverbindungen, von EUG. BAMBERGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 2624—2626.)

Beim Vermischen einer essigsauren Lösung von Quecksilberoxyd mit einer essigsauren Lösung von β-Naphtol fällt sofort ein krystallisierter Niederschlag von β-Oxynaphtylquecksilberacetat aus, der in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Löslich in NaOH und wieder fällbar durch CH_3COOH. Giebt mit Schwefelammon einen rein gelben Niederschlag. Durch Säuren und durch Diazotate ist die Verbindung sehr leicht spaltbar. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung von Acetylen auf Merkurinitrat, von K. A. HOFMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 2783—2787.]

Vor einiger Zeit (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 2212) beschrieb der Verf. eine Verbindung $C_2Hg_3NO_4H$, die aus Acetaldehyd und Merkurinitrat entsteht; dieselbe Verbindung bildet sich in der Kälte aus $Hg(NO_3)_2$ und C_2H_2, während nach ERDMANN und KÖTHNER (*Z. anorg. Chem.* 18, 54) in der Hitze $C_2Hg_3NO_4H_2 = HgC{:}CHg + HgNO_3 + H_2O$, also eine Verbindung von Merkurokarbid mit Merkuronitrat, entsteht. Der Verf. weist nun nach, dafs der letztere Körper keine Merkuro-, sondern eine Merkuriverbindung sei, dafs er ferner nicht als Acetylid, sondern als substituiertes Acetaldehyd aufgefafst werden müsse, wie die zuerst erwähnte Verbindung und dafs seine Zusammensetzung

im reinen Zustande $C_2Hg_3NO_5H$ ist. Dieses Präparat ist mit dem ERD-MANN-KÖTHNER'schen identisch. Als Konstitutionsformel wird vorgeschlagen $\frac{NO_3-HgH}{O=Hg_2}>C-C<\frac{H}{O}$. Die qualitativen Reaktionen sprechen alle für diese Auffassung. *Rosenheim.*

Bemerkung über die Einwirkung von Acetylen auf Merkurinitrat, von P. KÖTHNER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898[**31**, 2475.)

Mit Bezug auf die Publikation von K. A. HOFMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 2212) weist der Verf. darauf hin, dafs er bereits 1895 die Einwirkung von Acetylen auf Merkurinitrat studiert habe und dafs er bereits damals die engen Beziehungen zwischen der gewonnenen Quecksilberverbindung und Vinylalkohol resp. Acetaldehyd erkannt habe. Er glaubt, dafs unter wenig verschiedenen Bedingungen verschiedene Körper entstehen können. *Rosenheim.*

Über Oxymercarbide, von K. A. HOFMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 1904—1909.)

Beim Behandeln von gelbem Quecksilberoxyd mit Sprit und etwas Natronlauge erhält man eine im reinen Zustande schön citronengelbe, schwere Base von der Zusammensetzung $C_2Hg_6O_4H_2$, welche sich durch Säuren in sehr beständige Salze überführen läfst, aus denen sie wieder durch Alkali akgeschieden wird. Die Base zeichnet sich durch ihre grofse Explosionsfähigkeit beim Erhitzen aus, während sie gegen Stofs und Schlag ziemlich unempfindlich ist. Das Nitrat hat die Zusammensetzung: $C_2Hg_6O_4H_4(NO_3)_2$; das Sulfat $C_2Hg_6O_4H_4(SO_4H)_2$, das Chlorid $C_2Hg_6Cl_6$. Nach seinen Reaktionen ist die Konstitution des Körpers $\begin{array}{c} O.Hg_2=C-CHg_2O \\ |\quad\ | \\ HOHg\ HgOH \end{array}$. Die Salze sind nicht explosiv. Mit Cyankalilösung liefert die Base eine Verbindung $C_2Hg_4(CN)_2$, eine gelbe, lichtempfindliche Substanz, welche explosiv ist und der die Konstitution $\begin{array}{l} CN-Hg.C.C.Hg-CN \\ \quad\ \ Hg\ddot{}Hg \end{array}$ zugeschrieben wird.

Die gleiche Base wie aus Alkohol wurde auch aus Paraldehyd erhalten. Ähnlich wie Äthylalkohol verhält sich auch Propylalkohol, der eine Base bildet, die ein schönes Cyanid bildet. Aceton giebt mit Natronlauge und HgO einen weifslichen Körper, der ein Nitrat der Zusammensetzung $C_3Hg_3H_5O(NO_3)_2$ liefert, aus welchem durch NaOH eine Verbindung $C_3Hg_3H_7O_3$ sich bildet. *Rosenheim.*

Gruppe III.

Hypertitanate und Hyperborate, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 678—680.)

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Ätznatron auf Borax resultiert beim Ausfällen mit Alkohol in der Kälte ein weifser Körper, dessen Sauerstoffgehalt zwischen $NaBO_3$ und NaO, BO_3 liegt. Er ist unter Sauerstoffentwickelung im Wasser löslich; aus der Lösung scheidet sich das schwer lösliche $NaBO_3 + 4H_2O$ aus, das auch aus einer Lösung äquimolekularer Mengen von Borax und Ätznatron durch H_2O_2 sich in grofsen durchsichtigen Prismen bildet. Dieser Körper ist an der Luft beständig, ebenso in der Kälte in Wasser. Die Vf. schliefsen aus ihren Versuchen, dafs Überborsäure mit Hyperoxyden zwar Verbindungen bildet, dafs diese aber sehr unbeständig sind, in Übereinstimmung mit dem von ihnen

aufgestellten Gesetz, dafs die Beständigkeit derartiger Verbindungen mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Hypertitanate. Zu der aus $TiCl_4$ hergestellten Übertitansäure wurde H_2O_2 und Basis bis zur Lösung in starker Kälte hinzugesetzt und dann mit Alkohol gefällt.

1. Hypertitanat-Kaliumsuperoxyd, $\begin{matrix}K_2O_4\\K_2O_4\end{matrix}>TiO_2 + 10H_2O$, weifse, krystallinische, zerfliefsliche Masse; wird unter Sauerstoffabgabe gelb.

2. Hypertitanat-Natriumsuperoxyd, $(Na_2O_2)_4Ti_2O_7 + 10H_2O$, weifse, kleine Prismen, scheidet aus KJ kein Jod aus; entwickelt mit Wasser Sauerstoff. An der Luft ist der Körper einige Zeit haltbar. Eventuell wäre auch die Formel $(Na_2O_2)_2.TiO_3 + {}^1/_2H_2O_2 + 4{}^1/_2H_2O$ in Betracht zu ziehen; doch geben die Vf. der ersteren den Vorzug. *Rosenheim.*

Hyperborate und Hypertitanate, von P. Melikoff und Pissarjewsky. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* (1898) **31**, 953—956.)

Fortsetzung der Abhandlung *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 678. Vergl. vorstehendes Referat.

Ammoniumhyperborat, $NH_4BO_3 + {}^1/_2H_2O$ aus einer Lösung von Borsäure in Wasserstoffsuperoxyd durch Ammoniakzusatz und Fällen mit Alkohol. Weifse, lamellenartige, isotrope Krystalle. Trocken sehr beständig; entwickelt mit verdünnter H_2SO_4 Wasserstoffsuperoxyd mit konz. H_2SO_4 Ozon. In Lösung tritt Zersetzung ein, wobei event. Ammonnitrit entsteht.

Baryumhyperborat, $Ba(BO_3)_2 + 7H_2O$, durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz erhalten; schwer löslich.

Calciumhyperborat (nicht analysiert) entsteht wie das Ba-Salz; ebenso die unlöslichen Nickel- und Kupfersalze.

Von der Übertitansäure existieren zwei Salztypen: $(R_2O_2)_2TiO_3$ und R_2O_2, TiO_3.

Neutrales Hypertitanat-Natriumhyperoxyd, $Na_2O_2.TiO_3 + 3H_2O$, aus TiO_3, 2NaOH und H_2O_2 durch Alkoholfällung, zuerst ölige Flüssigkeit, dann gelbes Krystallpulver.

Hypertitanat-Ammoniumhyperoxyd, $(NH_4)_2O_2TiO_3.H_2O_2$, aus NH_3, TiO_3 und H_2O_2 durch Alkoholfällung. Gelbe, weiche, seidenglänzende Prismen. Trocken ziemlich beständig.

Neutrales Hypertitanat-Baryumhyperoxyd, $BaO_2.TiO_3 + 5H_2O$, durch doppelte Umsetzung aus dem neutralen Natriumsalz erhalten.

Voluminöser, gelber Niederschlag, der mit HCl Chlor entwickelt.

Aus dem Natriumsalz und Nickelsulfat entsteht ein hellgrünes Nickelsalz. *Rosenheim.*

Aluminium als Reduktions- und Heizmaterial, von Hans Goldschmidt und Claude Vautin. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 17, [1898.] 543—545.)

Bei den Versuchen zur Darstellung von Aluminiumsulfid wurde beobachtet, dafs beim Erhitzen von Bleisulfid mit metallischem Aluminium eine sehr heftige Reaktion eintritt, wobei Blei und Aluminiumsulfid sich bildet. Weiterhin zeigte sich, dafs mit Ausnahme der Alkalien und der alkalischen Erden sämtliche Metallsulfide durch Aluminium reduzierbar sind. Ebenso sind auch unter gewissen Bedingungen alle Oxyde durch dies Metall reduzierbar, wobei zum Teil die reinen Metalle zum Teil Legierungen entstehen. Die Oxyde folgender Metalle wurden reduziert: Chrom, Mangan, Eisen, Kupfer, Titan, Bor, Wolfram, Molybdän,

Nickel, Kobalt, Zirkon, Vanadin, Niob, Tantal, Cer, Thorium, Baryum, Calcium, Natrium, Kalium, Blei und Zinn. Entsprechend der hohen Bildungswärme des Aluminiumoxyds entsteht bei dieser Reaktion eine aufserordentlich hohe Temperatur, die sich bis 3000° steigern kann. Um die Reaktion einzuleiten, ist es nicht nötig, das ganze Gemisch zu erhitzen, vielmehr genügt es, die Verbrennung an einer Stelle durch eine „Zündkirsche“ einzuleiten, worauf sie sich durch die ganze Masse fortsetzt. Um diesen Reduktionsvorgang zu Heizzwecken nutzbar zu machen, benutzt man ein Gemisch von Fe_2O_3 und Al, dem Magnesia oder Kalk zugesetzt wird. — Auch Phosphate, Sulfate und Nitrate lassen sich durch Al reduzieren. *Rosenheim.*

Die Verkupferung von Aluminium, von F. Neesen. (*Arch. sc. phys. nat.* [1896], 428—431.)

Bemerkungen über die galvanische Verkupferung des Aluminiums, von Charles Margot. (*Arch. sc. phys. nat.* [1896] 432—433.

Gefärbte Legierungen des Aluminiums, von Charles Margot. (*Arch. sc. phys. nat.* [1896], 34—38.)

Das Aluminium bildet mit Gold, Platin, Palladium, Kobalt und Nickel Legierungen, die sich alle durch merkwürdige intensive Färbungen auszeichnen. Ihre Struktur ist krystallinisch; sie werden deswegen als chemische Verbindungen angesprochen. *Rosenheim.*

Binäre Aluminiumverbindungen und ihre Reduktion auf chemischem und elektrischem Wege. Übersicht über die Metallurgie des Natriums, von Henry S. Blackmore. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 219—223.)

Der Verf. giebt eine vollständige, zum Teil kritische Übersicht über die sämtlichen Methoden, die in der Technik für die Darstellung derjenigen Aluminiumverbindungen angewendet werden, aus denen auf elektrischem oder chemischem Wege metallisches Aluminium gewonnen werden kann. Es kommen hierfür in Betracht Oxyd, Fluorid, Chlorid und Sulfid. Im Anschlufs an die Darstellungsweise dieser Körper wird sodann besprochen, in welcher Weise die Reduktion (chemische und elektrische) gehandhabt wird und welche Fehler und Schwierigkeiten den einzelnen Methoden anhaften. Durch den Verf. selbst sind zahlreiche Verbesserungen an den einzelnen Prozessen angebracht worden.

Von besonderem Interesse ist die Reduktion von Aluminiumoxyd in einem Schmelzflufs durch Acetylen, wobei Metall und ein blaues, niederes Oxyd, welches Wasser unter Wasserstoffentwickelung zersetzt, entsteht. Das blaue Oxyd soll die Basis des Ultramarins sein. — Im Anschlufs an die Technik des Aluminiums wird eine kurze Darstellung der Metallurgie des Natriums gegeben. *Rosenheim.*

Die Zusammensetzung der hydraulischen Cemente, von Spencer B. Newberry und W. B. Newberry. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 887—894.

In der vorliegenden Arbeit handelte es sich darum, endgültig festzustellen, welchen chemischen Verbindungen der hydraulische Cement seine Fähigkeit, unter Wasser fest und hart zu werden, hauptsächlich verdankt; sodann sollte die Rolle der fast stets in Cementen vorkommenden Körper, Eisen, Magnesia und Alkalien ermittelt werden. Die verschiedenen Fragen wurden auf synthetische Weise zu lösen versucht: d. h. es wurden die in Betracht kommenden Ver-

bindungen synthetisch dargestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht. Die Resultate sind folgende:

1. Die hauptsächlichen Bestandteile des Portlandcements sind Tricalciumsilicat und Dicalciumaluminat; es läfst sich also für einen gegebenen Thon die Maximalmenge des anzuwendenden Kalkes berechnen.

2. Eisenoxyd kann in derselben Weise wirken wie Aluminiumoxyd, doch braucht in der Praxis die im Thon enthaltene Eisenmenge nicht in Rechnung gezogen zu werden.

3. Alkalien spielen für die Cementbildung keine Rolle, sie wirken höchstens schädlich.

4. Magnesia ist in keiner Weise fähig, den Kalk im Cement zu ersetzen.

Rosenheim.

Die Verfälschung des Portlandcementes, von Harry STANGER und BERTRAM BLOUNT. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 853—863.)

In manchen Fabriken werden dem Portlandcement nach dem Brennen gewisse Stoffe zugesetzt, die angeblich die Qualität verbessern sollen. Die Untersuchungen des Verf. befassen sich mit den Wirkungen, die durch den Zusatz von sandigem Kalkstein, Gyps und Hochofenschlacke hervorgerufen werden. Er kommt zu dem Resultat, dafs im allgemeinen alle nach dem Brennen dem Portlandcement zugefügten Materialien — ausgenommen ein Gypszusatz bis 2 % — als Verfälschung zu betrachten sind, welche die Qualität verschlechtern. Hochofenschlacke ist der schädlichste Zusatz. *Rosenheim.*

Gruppe IV.

Studien über die Anwendung des Acetylengases bei der Beleuchtung, von L. U. BULLIER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 646—654.)

Mit reinem Acetylen wie mit Gemischen dieses Gases mit Luft, Stickstoff, Kohlensäure, Wasserstoff und Leuchtgas hat der Verf. Versuche angestellt in der Richtung der Verwendbarkeit des Acetylens zu Leuchtzwecken. Aus den im Original näher einzusehenden Untersuchungen ergiebt sich, dafs das Leuchtgas in allen seinen Verwendungen keinen Ersatz im Acetylen findet. Der Zusatz anderer Gase verbessert zwar die Verwendbarkeit des Acetylens. Bei reinem Gas schwankt die Lichtausbeute zwischen 7 und 8 l pro Carcel bei Verwendung von besonderen Brennern, die auch zur Verbrennung des Ölgases benutzt werden. Gemische liefern dieselbe Ausbeute wie Acetylen; nur müssen sie an 50 % von diesem Gase enthalten. Für ein und dieselbe Intensität vermindert sich der Verbrauch der Brenner in dem Mafse, wie das Gemenge reicher an Acetylen wird. Gemische, welche einen grofsen Gehalt an CO_2 haben, sind unvorteilhaft. (Läfst sich denken! Ref.) Gemenge von reinem Stickstoff und Acetylen geben eine geringere Ausbeute als reines Acetylen. Bei Zusatz einer geringen Menge Sauerstoffes zu diesen beiden Gemischen werden die Resultate besser. Gemische von Acetylen mit viel Wasserstoff geben gute Resultate. Man könnte also Gemenge von Acetylengas mit Wassergas oder Gemenge von Stickstoff und Acetylen, welche wenig Sauerstoff (Luft) enthalten, anwenden. Das erstere Gemenge hat den Nachteil, dafs es viel CO enthält. Das zweite Gemisch kann wohl nicht explosiv genannt werden. (?) *E. Davidis.*

Die Explosibilität des flüssigen Acetylens, von Prof. FRANK CLOWES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 15, 209—210.)

ie Ursache der Leuchtkraft der Flammen von Kohlenwasserstoffen, von WILFRID IRWIN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 296—297.)

Der Verf. wendet sich gegen die LEWES'sche „Acetylentheorie" über die euchtkraft von Flammen und weist auf einige Konsequenzen dieser Theorie in, die mit seinen eigenen Versuchen im Widerspruch stehen. Nach des Verf. nsicht ist der Vorgang in einer Leuchtgasflamme folgender: Die Kohlenasserstoffe werden zunächst zu sehr wasserstoffarmen Verbindungen, wie enzol, Naphtalin etc. kondensiert. Durch Sauerstoff werden dann diese Körper ıfgespalten unter Bildung von CO, C und CH_4; das intensive Leuchten wird ırch die Vereinigung des freien Kohlenstoffes mit Sauerstoff zu CO verursacht. · Die Versuche des Verf. sprechen zu Gunsten dieser Theorie. *Rosenheim.*

ersuche über das Flammenspektrum des Kohlenoxyds, von W. N. HARTLEY. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] **61**, 217—219.)

Brennendes Kohlenoxyd giebt ein völlig kontinuierliches Spektrum, dessen ıtensität gegen das ultraviolette Ende hin abnimmt. *Rosenheim.*

ber die Dichtigkeit von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickoxydul, von Lord RAYLEIGH. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] **62**, 204—209.)

Kohlenoxyd wurde auf verschiedene Methoden aus Kaliumferrocyanid, xalsäure und Ameisensäure dargestellt. Die Dichte wurde gefunden zu 29906 ($O = 2.62760$) oder zu 27.9989 ($O = 32$). Aus dieser Zahl berechnet sich ıs Atomgewicht des Kohlenstoffes zu 11.9989 ($O = 16$).

Für Kohlensäure wurde gefunden $D_{CO_2} = 3.6349$ ($\Theta = 2.6276$).

Für Stickoxydul ergab sich der Wert $D_{N_2O} = 3.6359$ (Mittelwert).

Die für die Bestimmung der Dichte benutzten Methoden sind bereits üher ausführlich beschrieben („On the Densities of the Principal Gases", *Proc. Roy. Soc.* [1893] **53**, 134). *Rosenheim.*

ber Verbindungen des Kohlendioxyds mit Wasser, Äthyläther und Alkoholen, von WALTHER HEMPEL und JOHANNES SEIDEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 2997—3001.)

WROBLEWSKI hatte eine Verbindung von Kohlendioxyd und Wasser darestellt, der er die Formel $CO_2 + 8H_2O$ zuschreibt, während VILLARD und JARRY ne Verbindung $CO_2 + 6H_2O$ erhalten haben wollen. Zur Darstellung der ohlensäure-Wasserverbindung wurde in eine Glasröhre Wasser und feste ohlensäure gebracht, dann zugeschmolzen. Bei 0° schied sich ein krystalnischer Körper aus, der unter dem Druck der Kohlensäure bei 8° schmolz. ie Analyse führte auf die Formel $CO_2 + 8H_2O$. Bei $-2°$ beginnt die Zertzung. — Beim Zusammenbringen von wasserhaltigem Äther mit fester CO_2 rystallisieren Körper aus, die aber je nach den Versuchsbedingungen ganz rschiedene Zusammensetzung zeigen. Bei $-50°$ erhält man eine Verbindung on der annähernden Zusammensetzung $(C_2H_5)O + CO_2 + 4H_2O$. — Alkohole eben mit flüssiger Kohlensäure homogene Mischungen, deren Erstarrungspunkt eit höher als der des Alkohols liegt. In Gegenwart von Wasser zeigen die ewonnenen festen Körper einen Wassergehalt. Aus molekularen Mengen urden erhalten:

Monomethylkohlensäureester, $CH_4O + CO_2$, welcher bei $-79°$ zu einer allertartigen Masse erstarrt, die bei $-57°$ bis $-60°$ schmilzt.

Monoäthylkohlensäureester, $C_2HO + CO_2$, erstarrt bei $-63°$ bis $-67°$, chmilzt zwischen $-61°$ und $-57°$.

Ferner wurden dargestellt Monopropylkohlensäureester, tertiärer Mono bytylkohlensäureester und Monoamylkohlensäureester. *Rosenheim.*

Darstellung von wasserfreier Blausäure und von Kohlenoxyd, von JOHN WADE und LAURENCE C. PANTING. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] **73**, 255—258.)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumcyanid entsteht je nach den Konzentrationsverhältnissen der ersteren entweder Blausäure oder Kohlenoxyd oder ein Gemisch beider. Der zur Darstellung der beiden Körper verwendete Apparat besteht aus einem mit Tropftrichter versehenen Kolben, der mit zwei U-Röhren verbunden ist, welche Chlorcalcium enthalten. An diese schliefsen sich zwei unten mit Stutzen versehene U-Röhren, die zur Kondensation der Säure dienen. Die Stutzen führen in zwei Flaschen, welche das Präparat aufnehmen. Letztere und die Kondensationsröhren werden stark abgekühlt. Zur Darstellung der wasserfreien Blausäure verwendet man ein Gemisch von 1 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. Wasser, welches man tropfenweise auf haselnufsgrofse Stücke von 98%igem KCN fliefsen läfst. Die abdestillierende fast wasserfreie Säure wird noch einmal über Phosphorpentoxyd rektifiziert. Ausbeute: 38.5 g aus 100 g KCN. Verwendet man gewöhnliche konz. Schwefelsäure, so entsteht reines Kohlenoxyd, das nur, wenn die Temperatur zu hoch gestiegen war, etwas SO_2 und CO_2 enthält. Die Bildung des Kohlenoxyds erfolgt nach der Gleichung

$$KCN + 2H_2SO_4 + H_2O = KHSO_4 + NH_4HSO_4 + CO.$$

Es ist also zunächst eine Hydrolyse der Blausäure in NH_3 und HCOOH und dann eine Dehydratisation der gebildeten Ameisensäure anzunehmen. Auffällig ist, dafs auch ein Gemisch von KCN und trockenem $KHSO_4$ Kohlenoxyd entwickelt, nach den Gleichungen

$$KCN + 3KHSO_4 = K_2SO_4 + K_2S_2O_7 + CO + NH_3$$

und $$2KCN + 8KHSO_4 = 3K_2SO_4 + 2K_2S_2O_7 + 2CO + (NH_4)_2SO_4.$$

Es wirkt also das saure Sulfat ebenso wie event. die Schwefelsäure zugleich hydrolytisch und als Dehydratisationsmittel. Auch Ferrocyankalium entwickelt mit $KHSO_4$ neben Blausäure Kohlenoxyd. *Rosenheim.*

Verfahren zur Darstellung von Graphitsäure, von L. STAUDENMAIER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 1481—1487.)

Die bisherigen Darstellungsmethoden der Graphitsäure waren sehr umständlich und zum Teil gefährlich. Der Verf. verfährt nun so, dafs er fein verteilten Ceylongraphit zunächst durch eine passende Mischung von Schwefelsäure, Salpetersäure und chlorsaurem Kali behandelt, wodurch bei gewöhnlicher Temperatur ein grünes Zwischenprodukt entsteht, das sich durch Übermangansäure sofort in Graphitsäure überführen läfst. Die Darstellungsweise ist ungefährlich. Die näheren Angaben müssen im Original nachgesehen werden. *Rosenheim.*

Einige weitere Versuche über die Darstellung von Cyaniden, von JAMES T. CONROY. (*Journ. Chem. Soc. Ind.* [1898] **17**, 98—103.)

Zur fabrikmäfsigen Darstellung von Cyaniden aus Rhodaniden auf nassem Wege verfährt der Verf. jetzt so, dafs er die Calciumrhodanidlösung nach Zusatz von Ferrochlorid mit möglichst fein verteiltem Eisen im Autoklaven auf 140—150° C. erhitzt. Ohne den Zusatz des Eisensalzes erfolgt die Reaktion nicht. Sie verläuft nach der Gleichung

$$2KCNS + 2Fe + FeCl_2 = 2KCl + \dot{F}e(CN)_2 + FeS.$$ *Rosenheim.*

Die fabrikmäfsige Darstellung und die Eigenschaften des Karborundums, von CHARLES A. KOHN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 863—868.)

Zusammenfassende Beschreibung der Karborundumfabrikation in den am Niagarafall belegenen Werken, welche in den Details nichts Neues bietet. Die Produktion betrug 1893 15200 Pfd. und 1897 (Juni) 741297 Pfd. Der Preis des Produktes sank von März 1892 bis Oktober 1897 von 2 £ auf $7^1/_2$ d.

Rosenheim.

Die Reindarstellung und das Atomgewicht des Cers, von WYROUBOFF und VERNEUIL. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 679—90.)

Drei Metalle verunreinigen hauptsächlich das Cer und setzen seiner Reindarstellung grofse Schwierigkeiten entgegen: es sind dieses das Eisen-, das Didym-, Lanthan- und Yttrium-Gemenge, und das Thor.

Zur Befreiung des Cers von Eisen wird sein Nitrat oder Chlorid in wässeriger Lösung 2—3 mal durch Oxalsäure gefällt.

Bekanntlich bildet sich bei der Reindarstellung des Cers durch Darstellung des Oxyds ein sehr beständiges, intermediäres Oxyd von der Zusammensetzung $Ce_3O_4.3CeO$, welches unlösliche, basische Salze bildet. Die Beständigkeit nimmt zu mit der Anwesenheit von Lanthan und Didym, indem ein zusammengesetztes Oxyd $Ce_3O_4.3MeO$ entsteht, wo $Me = Ce + Di + La$ in veränderlichen Mengen ist. Um die Bildung dieses Oxyds zu vermeiden, lösen die Autoren die aus der Calcinierung der Oxalate erhaltenen Oxyde in wenig Salpetersäure auf, wobei teilweise Reduktion und Bildung des intermediären Oxyds entsteht. Die Lösung wird bis zur zähen Konsistenz eingedampft, in Wasser gelöst, so zwar, dafs diese Lösung ca. 4% Oxyd enthält, und mit Ammoniumnitrat versetzt, so dafs die Flüssigkeit ca. 5% davon enthält. Dann wird das gesamte intermediäre Oxyd als basisches Nitrat $(Ce_3O_4)_4N_2O_5$ gefällt, und die niederen Oxyde bleiben in Lösung, die die violette Färbung der Didymsalze annimmt. Der mit 5% Ammoniumnitratlösung nachgewaschene Niederschlag enthält reines, von Lanthan, Didym und Yttererden freies Cer. Man erhält zwar nur 75% des vorhandenen Cer, man kann aber die Lösungen mit Oxalsäure fällen und mit den Oxalaten die ganze Operation wiederholen.

In den Fällen, wo das Gemisch der Oxyde mehr als 50% Cer enthält, ist es nicht vollkommen in Salpetersäure löslich. Man löst dann die Oxalate in Salpetersäure, füge Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak hinzu, kocht, löst das gefällte Hydroxyd wieder in HNO_3 und nimmt mit dieser Lösung die obige Operation vor. Das so erhaltene Cer enthält noch die gesamte, in den Oxyden vorhandene Thorerde. Man kann diese durch Behandlung der neutralen Oxalate oder besser der Nitrate durch eine mit Ammoniak versetzte Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ entfernen. Nach zweimaliger Behandlung bleibt nur noch 1% Thorerde zurück, welche als Doppelsulfat in Lösung bleibt, wenn man durch Umkrystallisieren des Sulfats in einer schwefelsäurefreien Lösung bei 60° das Cer weiter reinigt.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Cer ist von allen Salzen nur das Sulfat verwendbar. Doch ist die Abscheidung der Schwefelsäure schwierig, welche gelingt, wenn man zur Lösung überschüssiges H_2O_2 und Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzusetzt. Beim Kochen wird das braune Peroxyd schnell in Cerocerihydroxyd verwandelt, welches keine Spur von H_2SO_4 niederschlägt. Aber auch hierdurch sind nicht alle Schwierigkeiten beseitigt, da die Bestimmung der Schwefelsäure ungenau ist. Es kann nur die Calci-

nierung des Sulfats benutzt werden. Zahlreiche Versuche haben nun ergeben, dafs das Sulfathydrat, bezw. die Bestimmung seines Wassergehaltes zur Ermittelung des Atomgewichtes benutzt werden kann. Man fällt das Hydrat mehrere Male mit Alkohol und entwässert öfter bei 450°. Man erhält, wenn die Lösungen keine freie Schwefelsäure mehr enthalten, das Hydrat $3(CeSO_4)_2 + 8H_2O$. Dasselbe ist sehr beständig und kann daher zu den genauen Analysen Verwendung finden.

Ist das Salz entwässert, so kann es bis gegen 500° erhitzt werden, ohne eine Spur H_2SO_4 zu verlieren, während es dann sicher wasserfrei ist. Nach dem Entwässern wird der Tiegel bis auf 1500° erhitzt, da erst diese Temperatur ein völlig schwefelsäurefreies Oxyd liefert. Unter diesen Bedingungen ergiebt die Berechnung des Atomgewichtes aus der Menge des verjagten Wassers und aus der Menge des erhaltenen Oxyds Ce_3O_4 genaue und identische Resultate. Das aus der Menge des Oxyds berechnete Atomgewicht ist indessen stets ein wenig höher als das aus dem Wasserverlust berechnete. Die letzten Spuren, der Säure lassen sich doch nur sehr schwer entfernen.

Die Verf. geben die Mittelwerte der Resultate von 3 Reihen von 10 Analysen an, mit drei verschiedenen Produkten unternommen:

1. mit Ce aus Monazit, gereinigt nach der geschilderten Methode;
2. mit Ce aus Monazit, bei einem industriellen Verfahren gewonnen und gleichzeitig mit Thorerde in Ammoniumkarbonat gelöst;
3. mit Ce aus Cerit.

Das Mittel der 3 Reihen war 92.7 (berechnet aus dem Wasserverlust), 92.83 (berechnet aus dem Oxyd des Hydrats) und 92.87 (berechnet aus Ce_3O_4 des wasserfreien Salzes). Es ergiebt sich also, dafs dem Ce ein Atomgewicht von nahezu 92.7 zukommt. In Anbetracht des indirekten Charakters der Methode kann diese Zahl nur mit einer Annäherung von 0.2—0.3 °/₀ genau sein; sie ist der wahren Zahl aber viel näher, als irgend einer der bis jetzt angegebenen Werte. *E. Davidis.*

Zur Darstellung des Mussivgoldes, von J. Luggtt. (*Z. angew. Chem.* [1897], 557—560).

Die bisher angegebenen Rezepte für die Darstellung des Mussivgoldes (SnS_2) schreiben meistens einen Zusatz von NH_4Cl vor, ohne dafs die Rolle, die dieser Körper bei der Bildung des krystallisierten Zinnsulfids spielt, aufgeklärt wäre. Es wird nun nachgewiesen, dafs das Mussivgold nur dann entsteht, wenn das Zinn in flüchtiger Form in das Reaktionsgemisch hineinkommt: in diesem Sinne eben wirkt der Salmiak, welcher auch durch $HgCl_2$, Br, HCl etc. ersetzt werden kann. Eine Hauptbedingung für die gute Darstellung des Mussivgoldes ist vorsichtiges Erhitzen. Über die praktischen Vorschriften zur Darstellung dieses Körpers vergl. das Original. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Bleisalze von L. Vanino und F. Treubert. (*Ber. deutsch. Chem. Ges.* [1898] 31 1118—1119.)

Aus Bleisalzlösungen wird durch einen genügenden Überschufs von alkalischer Zinnchlorürlösung alles Blei als Metall abgeschieden, wie quantitative Versuche beweisen. *Rosenheim.*

Über die Wertigkeit der Ceritmetalle, von W. MUTHMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 1829—1836.)

Aus seinen krystallographischen Untersuchungen über die Salze der Silicowolframsäure hatte WYROUBOFF den Schluſs gezogen, daſs die Ceritmetalle, Cer, Didym und Lanthan, nicht dreiwertig, sondern zweiwertig, wie Calcium, seien. Seine Schlüsse schienen durch das allgemeine chemische Verhalten der Körper bestätigt zu werden und die Annahme der Dreiwertigkeit basierte bis dahin nur auf der Bestimmung der spez. Wärme in Verbindung mit dem DULONG-PETIT'schen Gesetz. — Der Verf. weist nun an verschiedenen Beispielen nach, daſs es nicht möglich ist, aus Isomorphieerscheinungen — besonders bei groſsem Säuremolekül — bindende Schlüsse über die analoge Zusammensetzung zweier Körper zu ziehen, weil man sonst zu den gewagtesten, mit allen anderen Erfahrungen in Widerspruch stehenden Resultaten kommen kann. Er hält also WYROUBOFF's Folgerungen für unzutreffend und versucht die Dreiwertigkeit der Ceritmetalle zunächst durch Leitfähigkeitsbestimmungen an dem typischen Lanthan-Nitrat, -Chlorid und -Sulfat festzulegen. Der Wert $\mu_{1024}-\mu_{32}$, der nach OSTWALD's Regel $= C.n_1.n_2$ ist ($C = 9—11$) findet sich bei $LaCl_3$ und $La(NO_3)_3$ zu resp. 26 und 28 in Übereinstimmung mit der Annahme der Dreiwertigkeit. Auch die Untersuchung des Sulfats führte zu dem gleichen Resultat. — Die Bestimmung des Molekulargewichtes von Cerochlorid in abs. Alkohol durch Siedepunktserhöhung ergab die Zahl 233, während sich für $CeCl_3$ berechnet 246.5. Die Dreiwertigkeit der Ceritmetalle erscheint demnach bewiesen. *Rosenheim.*

Über Trennung der Ceritmetalle und die Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser, von W. MUTHMANN und H. RÖLIG. *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 1718—1731)

Das Ausgangsmaterial zu dieser Untersuchung enthielt neben Cer, Didym und Lanthan noch Yttererden und andere durch Oxalsäure nicht fällbare Metalloxyde. Durch Glühen wurden zunächst die Oxyde hergestellt, aus denen durch Salpetersäure alles bis auf die Hauptmenge des Cers gelöst wurde. Das in Lösung gegangene Cer wurde dann zum gröſsten Teil als Cerammoniumnitrat entfernt, während die letzten Reste dieses Metalles nach einer von WINKLER vorgeschlagenen, etwas modifizierten Methode entfernt wurden, indem die Nitratlösung in Gegenwart von Permanganat mit ZnO behandelt wird, wodurch Cerdioxydhydrat vollständig gefällt wird. Nach Entfernung des Zinks mit Schwefelwasserstoff wurden die seltenen Erden nach der üblichen Methode wieder in Nitrate übergeführt und nunmehr alles Didym und Lanthan als Kaliumdoppelsulfat gefällt, worauf nach Überführung der letzteren in Nitrate die Trennung des Lanthans von den Didymerden durch Behandlung der konz. Nitratlösung mit Magnesia erfolgte, wobei in einer Operation alles Didym entfernt werden kann, während reines Lanthan in Lösung bleibt. Die Untersuchung über die Löslichkeit von Lanthan-, Didym-, Neodym- und Praseodymsulfat, auf die hier nur ganz kurz eingegangen werden kann, führte zu folgenden Resultaten. Vom Lanthan existiert auſser dem wasserfreien Salz nur das Enneahydrat: $La_2(SO_4)_3 + 9H_2O$; ebenso beim Neodym nur das Oktohydrat, $Nd_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, während beim Praseodym das Okto- und das Pentahydrat, $Pr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ resp. $Pr_2(SO_4)_3 + 5H_2O$, bei verschiedenen Temperaturen gefaſst werden konnten. Die Umwandlungstemperatur der beiden letzteren liegt bei etwa 75° C. Die wasserfreien Sulfate sämtlicher Metalle zeigen, wie das bereits früher untersuchte

Cersulfat (vgl. *Z. anorg. Chem.* **16**, 450) in Eiswasser eine aufserordentlich starke, experimentell jedoch nicht mit Sicherheit bestimmbare Löslichkeit. Mit zunehmender Temperatur nimmt bei sämtlichen Sulfaten die Löslichkeit stark ab. Die Differenzen in der Löslichkeit der verschiedenen Elemente sind zum Teil sehr beträchtlich (weit gröfser als etwa bei Nickel und Kobalt), so dafs z. B. durch 60 maliges Umkrystallisieren bei bestimmter Temperatur aus Didym ein fast reines Neodymsulfat (welches schwerer löslich ist, als das Praseodymsulfat) erhalten wurde. *Rosenheim.*

Gruppe V.

Die Geschwindigkeit des Entweichens von Ammoniak aus wässeriger Lösung, von E. P. Perman. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] **73**, 511—527.)

Vom Verf. wurde früher gezeigt, dafs beim Durchleiten eines Luftstromes durch wässeriges Ammoniak folgende Beziehung zwischen dem in Lösung bleibenden Ammoniak q und der Zeit des Durchleitens t besteht: $\log q = a + b\,t$, wo a und b Konstanten sind. Die Gleichung wird jetzt in der Weise verbessert, dafs an Stelle von t das Volumen V der durchgeleiteten Luft eingeführt wird, wodurch sie die Form $\log p = a - b\,V$ annimmt. Die Zahl b giebt ein Mafs für die Geschwindigkeit, mit der das Ammoniak entweicht. Der Geltungsbereich der Formel ist nur ein beschränkter. Für konz. Lösungen ist sie nicht verwendbar, auch gilt sie nur zwischen 0° und 46°. Für die Änderung von b mit der Temperatur liefs sich folgende Gleichung ermitteln: $\log b = \alpha + \beta\,t$. Durch Kombination der beiden Gleichungen erhält man $\log q = a - V.10^{\alpha + \beta t}$, woraus sich nach Bestimmung von α und β die Ammoniakmenge, die zurückbleibt, nach dem Durchsaugen eines bestimmten Luftvolumens durch eine Ammoniaklösung von bekanntem Anfangsgehalt bei bestimmter Temperatur berechnen läßt. *Rosenheim.*

Das Trocknen von Ammoniak und Chlorwasserstoffgas, von Brereton Baker. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] **73**, 422—426.)

Vor längerer Zeit hatte der Verf. nachgewiesen, dafs Ammoniak und Chlorwasserstoffgas, die durch Phosphorpentoxyd völlig getrocknet sind, sich nicht zu Ammonchlorid vereinigen und dafs ganz trockenes Ammonchlorid beim Siedepunkt des Quecksilbers nicht dissoziiert. (Die Dampfdichte wurde nach dem Viktor Meyer'schen Verfahren bestimmt.) Diesen Angaben widersprach Gutmann (Annalen 1898, **3**, 299), welcher angab, dafs die genannten Gase sich nicht über Phosphorpentoxyd trocknen lassen, weil sie sehr schnell absorbiert werden; ferner ist nach Gutmann das Ammonchlorid in Dampfform stets dissoziiert, wie die Dampfdichtebestimmungen ergeben. In der vorliegenden Arbeit wiederholt nun der Verf. seine früheren Versuche und kommt wieder zu den bereits oben angegebenen Resultaten. Die abweichenden Versuchsergebnisse Gutmann's erklärt er dadurch, dafs das von diesem angewendete Phosphorpentoxyd Metaphosphorsäure enthielt, wodurch die von Gutmann geschilderten Erscheinungen eintreten. Der Grund dafür, dafs Gutmann beim Ammonchlorid nur die halbe Dampfdichte fand, liegt nach dem Verf. darin, dafs zum Auffangen der aus dem Dampfdichteapparat entweichenden Luft Wasser oder H_2SO_4 verwendet wurde, wodurch Feuchtigkeit in den Apparat eintrat. Neuerdings ist es dem Verf. auch gelungen, die Dampfdichte des trockenen Salmiaks nach dem Dumas'schen Verfahren zu bestimmen. Die Er-

gebnisse sind in Übereinstimmung mit den früheren, wonach bei 300° keine Dissoziation stattfindet. *Rosenheim.*

Über die Explosionssicherheit der Transportgefäſse für verflüssigtes Ammoniak, von A. Lange. (*Chem. Ind.* [1898] **21**, 191—198.)

Die Arbeit enthält wichtige Angaben über die Dichtigkeit des flüssigen Ammoniaks. Für das Volumen dieses Körpers bei der Temperatur t gilt die Formel $V_t = 1 + 0.00205\, t + 0.00001\, t^2$, wenn $V_0 = 1$ gesetzt wird. Der Luftgehalt im technischen flüssigen Ammoniak übt keinen groſsen Einfluſs auf die Explosionssicherheit der Bomben aus. Beim Erhitzen der Bomben steigt der Druck allmählich, bis die Bombe ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist; dann tritt raschere Drucksteigerung ein. Die nach den Transportbedingungen der deutschen Eisenbahnen gefüllten Bomben können bei geschlossenem Ventil unbedenklich bis 65° C. erhitzt werden. Zerspringen kann erst bei Temperaturen über 68° eintreten, wenn die Bomben selbst ganz einwandsfrei sind. *Rosenheim.*

Die technische Darstellung des Ammonnitrats durch doppelte Umsetzung, von T. Fairley. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 211—213.)

Das Ammonnitrat, wie es für gewisse Explosivstoffe gebraucht wird, kann wegen seiner groſsen Löslichkeit nicht einfach durch doppelte Umsetzung von Natriumnitrat mit Ammonsalzen gewonnen werden. Dagegen schien es möglich, durch Anwendung des Ammoniaksodaprozesses auf Natriumnitrat, wobei sich der der Gleichung $NH_3, H_2O, CO_2 + NaNO_3 = NaHCO_3 + NH_4NO_3$ entsprechende Prozeſs abspielt, eine reine Lösung von Ammonnitrat zu gewinnen. Die Versuche des Verf. zeigen nun, daſs stets mindestens 30% Natriumnitrat unverändert zurückbleiben, daſs man also auf diesem Wege nicht zum Ziele gelangt. — Auf Grund der Löslichkeit des Ammonnitrats im Alkohol sind nun sehr verschiedenartige Vorschläge zur Reindarstellung dieses Salzes gemacht worden. Eine experimentelle Nachprüfung verschiedener Verfahren zeigte nun, daſs auch das Natriumnitrat sich in Alkohol — sogar in absolutem — löst, besonders, wenn Ammonnitrat in Lösung ist, und daſs also auch auf diesem Wege ein Produkt von der notwendigen Reinheit nicht zu erhalten ist. *Rosenheim.*

Ammoniumhyperoxyd, von P. Melikoff und L. Pissarjewsky. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 152—154.)

Zur Darstellung des bereits früher erhaltenen Ammoniumhyperoxyds (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 3144) versetzen die Verf. jetzt ätherische H_2O_2-Lösung auf einmal mit ätherischem Ammoniak. Das entstandene Produkt zeigt konstant die Zusammensetzung $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 + H_2O$. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt Zersetzung ein. In wässeriger Lösung tritt nach folgenden Gleichungen Zersetzung ein:

$$\text{I. } (NH_4)_2O_2 + H_2O_2 = O_2 + 2H_2O + 2NH_3.$$
$$\text{II. } (NH_4)_2O_2 + 2H_2O_2 = NH_4NO_2 + 4H_2O.$$

In Alkohol ist der Körper löslich, nicht in Ligroin. Gegen Superoxyde verhält er sich wie H_2O_2. Mit Überuransäure bildet er $(NH_4)_2O_2(UO_4)_2$. *Rosenheim.*

Ammoniumhyperoxyd, von P. Melikoff und L. Pissarjewsky. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 446—449.)

Durch Anwendung einer gesättigten ätherischen Wasserstoffsuperoxydlösung ist es den Verf. jetzt gelungen, das wasserfreie Ammoniumhyperoxyd darzustellen. Der Körper krystallisiert regulär in Würfeln. Er zerfällt bei −40° in ammoniakfreier Atmosphäre in NH_3 und H_2O_2, bei gewöhnlicher Temperatur

in $(NH_4)OH$ und O nach der Gleichung $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 = 2(NH_4)OH + O_2$. In wässeriger Lösung soll folgendes Gleichgewicht bestehen:

$$2NH_3 + 2H_2O_2 \rightleftarrows (NH_4)_2O_2 + H_2O_2.$$

In wässeriger Lösung bildet sich Ammonnitrit, dessen Menge dem vorhandenen H_2O_2 proportional ist. *Rosenheim.*

Die elektrische Leitfähigkeit der Salpetersäure, von V. H. Veley und J. J. Manley (Auszug). (*Proc. Roy. Soc.* [1898] **62**, 223—225.)

Die Leitfähigkeit von Salpetersäurelösungen mit einem Gehalt von 1.3—99.97 % HNO_3 wurde nach der etwas modifizierten Kohlrausch'schen, zum Teil auch nach der Carey Foster'schen Methode bestimmt. Der spez. Widerstand nimmt bei einem Prozentgehalt von 1.3—30 HNO_3 ab, steigt dann langsam bis 76 %, schneller bis 96.12 %, wo das Maximum liegt, und fällt bei höheren Konzentrationen. Diese Thatsachen sind nicht ganz im Einklang mit der Dissoziationstheorie; ebenso die Beobachtung, dafs von 96.12—99.97 % der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit negativ ist (bei niederen Konzentrationen ist er, wie bei allen Leitern zweiter Ordnung, positiv). Aus gewissen Knickpunkten in den Kurven der Diagramme, deren Abscissen der Prozentgehalt an HNO_3, deren Ordinaten Leitfähigkeit oder Widerstand sind, wird auf die Existenz der Hydrate HNO_3, $2H_2O$ — HNO_3, H_2O — $2HNO_3$, H_2O und HNO_3, $10H_2O$ geschlossen. — Die Säure mit 99.97 % HNO_3, die also praktisch wasserfrei ist, greift reines Kupfer, Silber, Kadmium, Quecksilber und Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; Eisen und Zinn nicht einmal bei Siedehitze; auf Calciumkarbonat wirkt sie nicht ein; Schwefelblumen und Pyrit löst sie schnell und vollständig. Ihre Dichte ist bezogen auf Wasser von 4° C. bei 4° = 1.54212, bei 14.2° = 1.52234, bei 24.2° = 1.50394. *Rosenheim.*

Einige Eigenschaften gewisser Metallphosphate, von R. M. Caven. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 29—30.)

Die Phosphate von Aluminium, Chrom, Kupfer, Wismut und Blei wurden auf ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien untersucht. Die ersteren vier sind löslich in gelösten Salzen ihrer eigenen Basis. $Pb_3(PO_4)_2$ ist in Bleinitratlösung nicht löslich. Letzteres widersteht auch allein der Einwirkung von siedendem Wasser, während die anderen Phosphate durch dieses mehr oder weniger schnell hydrolysiert werden. Das gefällte Kupferphosphat geht bei der Hydrolyse in ein basisches Salz, $4CuO$, P_2O_5, H_2O über. Die Einwirkung von NH_4OH und KOH auf die genannten Körper wurde zum Teil quantitativ untersucht. Die sämtlichen Phosphate werden glatt durch KOH zersetzt.

Rosenheim.

Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid, von A. Partheil und E. Amort. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 594—595.)

Beim Einleiten von Arsenwasserstoff in wässerige oder alkoholische Quecksilberchloridlösung entsteht zunächst ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $AsH(HgCl)_2$, der beim weiteren Einleiten braun wird und dann nach Rose die Formel $AsHg_3Cl_3$ hat. Der Verf. betrachtet diese beiden Körper als Derivate von AsH_3, nämlich $AsH(HgCl)_2$ und $As(HgCl)_3$. Das erste Zwischenprodukt AsH_2HgCl wurde nicht erhalten. Dagegen geht der braune Körper bei weiterer Einwirkung von AsH_3 in die schwarze, unlösliche Verbindung As_2Hg_3 über nach der Totalgleichung $2AsH_3 + 3HgCl_2 = As_2Hg_3 + 6HCl$.

Rosenheim.

Hexaalkyldiarsoniumverbindungen, von A. PARTHEIL und E. AMORT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 596—598.)

Erhitzt man das nach dem vorstehenden Referat erhaltene Quecksilberarsenid mit Jodalkyl im Rohre auf 180°, so entsteht als Hauptprodukt Hexaalkyldiarsoniumjodid-Quecksilberjodid: $R_6'As_2J_2 + 2HgJ_2$ (R' = einwertiger Al kylrest), welches durch Silberchlorid in das Alkylarsoniumjodid-Quecksilberchloriddoppelsalz übergeht. Silberoxyd scheidet aus dem Doppeljodid die freie Base ab, die noch nicht rein erhalten wurde. Es wurden dargestellt die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Butyljodidverbindungen. *Rosenheim.*

Über Wismutoxydul, von L. VANINO und F. TREUBERT (1. Mitteilung). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 1113—1118.)

Beim trockenen Erhitzen von metallischem Wismut auf bestimmte Temperaturen sollte nach einer älteren Litteraturangabe Wismutoxydul entstehen. Die Prüfung ergab nun, daſs unter allen Umständen zunächst nur ein Gemisch von Oxyd und Metall entsteht, welches durch Salzsäure zu trennen ist. Beim weiteren Erhitzen bildet sich dann reines Oxyd; das Auftreten von Oxydul konnte nicht beobachtet werden. — Auf nassem Wege sollte das Wismutoxydul durch Einwirkung einer alkalischen Zinnchlorürlösung auf eine Wismutlösung entstehen. Eine quantitative Prüfung ergab nun, daſs unter gewissen Versuchsbedingungen der entstehende schwarze Niederschlag, nachdem er von Zinn befreit ist, genau dem Gewichte des angewandten Metalls entspricht, es entsteht also nicht Oxydul, sondern metallisches Wismut, und die Reduktion mit Zinnchlorür verläuft demnach wie die Reduktion mit unterphosphoriger Säure, hydroschwefliger Säure u. s. w. Es ist daher anzunehmen, daſs die früher untersuchten Niederschläge ein Gemisch von Metall und Metahydrat sind.

Die in der Litteratur für die Existenz des Oxyduls vorgebrachten Argumente halten die Verf. nicht für stichhaltig; sie weisen nach, daſs die verschiedenen Reaktionen auch alle aus der Annahme eines Gemisches von Metall und Oxyd erklärlich sind. *Rosenheim.*

VI. Gruppe.

Über Aktivierung des Sauerstoffs, von C. ENGLER und J. WEISSBERG. II. Mitteilung. Der aktive Sauerstoff des Terpentinöls. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 3046—3055.)

Bekanntlich nimmt Terpentinöl an der Luft Sauerstoff auf und erhält dadurch die Eigenschaft, stark oxydierend zu wirken. Man spricht dabei von einer Aktivierung des Sauerstoffs. Über die Form, in der der Sauerstoff im Terpentinöl enthalten ist, existieren sehr verschiedene Ansichten. Die Verf. sind nun der Meinung — in Übereinstimmung mit ihren früher entwickelten Anschauungen über die Aktivierung des Sauerstoffs — daſs vom Terpentinöl, wie auch sonst, ein Molekül O_2 aufgenommen wird, daſs sich also ein Superoxyd bildet, dem stark oxydierende Eigenschaften zukommen. Daſs der aktive Sauerstoff weder als Ozon noch als atomistischer Sauerstoff im Terpentinöl enthalten ist, geht daraus hervor, daſs das aktivierte Öl seine Eigenschaft im Dunkeln jahrelang behält, was sich bei Ozongegenwart nicht annehmen lieſse, daſs ferner beim Durchleiten indifferenter Gase kein Sauerstoff entweicht, daſs Titan- resp. Vanadinsäurelösung gelb, resp. braun gefärbt werden (die Reaktion tritt durch Ozon nicht ein), und daſs verschiedene Substanzen, die denselben

atomistischen Sauerstoff enthalten, verschiedenartige Oxydationsfähigkeit zeigen. Auch H_2O_2 enthält der aktivierte Sauerstoff nicht, da die bekannte Reaktion mit Chromsäure und Äther ausbleibt. Durch Versuche wurde nun festgestellt, dafs zur Aktivierung Feuchtigkeit nicht erforderlich ist. Weiterhin wurden nun Versuche über die Sauerstoffaufnahme des Terpentinöls gemacht, und zwar wurde für Temperaturen von 0—100° bestimmt:

1. die Menge des aufgenommenen aktiven Sauerstoffs (ausgedrückt durch die zur Titration verbrauchte Anzahl von ccm Jodlösung;

2. die zur Entfärbung einer bestimmten Menge von Indigolösung erforderliche Zeit;

3. die Menge des aufgenommenen Gesamtsauerstoffs.

4. die Menge des von reinem Pinen absorbierten Gesamtsauerstoffs.

Es ergab sich, dafs bei 100° die Aktivierung am raschesten erfolgt, dann bei steigender Temperatur aber wieder abnimmt, ferner, dafs die Gesamtmenge des aufgenommenen Sauerstoffs bis 160° zunimmt, zuletzt sehr stark; und es ergiebt sich hieraus, dafs bis 100° die Neuproduktion an aktivem Sauerstoff die zur Autoxydation notwendige Menge übersteigt, dafs dagegen bei höherer Temperatur die letztere gröfser ist. Der aufgenommene Sauerstoff wird vollständig zur Antoxydation verwendet und und nicht wieder abgegen. Die Gesamtreaktion verläuft nach folgendem Schema (wenn Terpentinöl mit A bezeichnet wird): $A + O_2 = AO_2 - AO_2 + A = 2AO$. Ist der oxydable Körper B vorhanden, so tritt folgender Reaktionsverlauf ein: $A + O_2 = AO_2$; $AO_2 + B = AO + BO$. Mit Wasser dagegen, welches direkt nicht oxydiert werden kann, bildet sich Wasserstoffsuperoxyd, wie dies auch für zahlreiche andere organische Superoxyde nachgewiesen ist, indem wahrscheinlich ein Superoxydhydrat gebildet wird, welches dann später H_2O_2 abgiebt. Über die Konstitution des aus dem Terpentinöl durch Sauerstoff gebildeten Körpers lassen sich bestimmte Angaben nicht machen. *Rosenheim.*

Über Aktivierung des Sauerstoffs, von C. ENGLER und J. WEISSBERG. III. Mitteilung: Die Vorgänge bei der Oxydation uud der aktivierenden Wirkung des Triäthylphosphins. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 3055—3059.)

Bereits früher war die Aktivierung des Sauerstoffs durch Triäthylphosphin studiert worden, doch gelang es nicht, das vermutlich zuerst gebildete Superoxyd zu isolieren. Diese letztere Thatsache erklären die Verf. nun dadurch, dafs das Triäthylphosphin ebenso schnell oxydiert wird, wie die Sauerstoffaufnahme erfolgt, selbst wenn man unter starker Kühlung arbeitet. Superoxydreaktion tritt erst ein, wenn die Oxydation fast vollendet ist. Die Untersuchung des Endproduktes der Oxydation zeigte, dafs jedenfalls mehr als 1 Atom O aufgenommen ist. Es bildet sich ein Gemisch eines flüssigen Produktes mit Krystallen; letztere sind $OP(C_2H_5)_3$, ersteres ist ein Gemisch von Diäthylphosphinsäuremonoäthylester und Äthylphosphinsäurediäthylester, vielleicht mit Triäthylphosphat. Die Gegenwart der Ester liefs sich aus der Analyse und durch Verseifung feststellen. Der Vorgang der Autoxydation spielt sich wahrscheinlich also so ab, dafs sich zunächst ein Superoxyd bildet, $\overset{O}{\underset{O}{|}}\!\!>P(C_2H_5)_3$, welches sich entweder zu Äthylester umlagert oder mit weiteren Triäthyl-

phosphin unter Bildung von Estern reagiert. Wenn sich stets eine Aufnahme von O unter einem Molekulargewicht zeigte, so rührt das daher, dafs vor Beginn des Versuches bereits eine gewisse Menge des Triäthylphosphins oxydiert ist.

Rosenheim.

Über die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff in Platinschwarz, von LUDWIG MOND, WILLIAM RAMSAY und JOHN SHIELDS. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] **62**, 50—52.)

Zur Bestimmung der bei der Occlusion von Wasserstoff in Platinschwarz entwickelten Wärmemenge wurde das Platin zunächst mit Wasserstoff beladen, sodann der letztere bei 184° C. mit einer Luftpumpe nach Möglichkeit entfernt und schliefslich im Eiskalorimeter die bei der Wiederaufnahme des Wasserstoffs stattfindende Wärmetönung gemessen. Für die Absorption von 1 g. H. entwickeln sich 68.8 Cal.

Die Bestimmung der Wärmetönung für die Occlusion von Sauerstoff in Platinschwarz macht experimentell grofse Schwierigkeiten, weil es nicht gelingt, ein reines, absorptionsfähiges Produkt herzustellen.

Die auf einigen Umwegen für die Absorption von 16 g O gefundene Zahl ist + 176 Cal., fast übereinstimmend mit der von THOMSEN für die Bildung von $Pt(OH)_2$ (= 179 Cal.) gefundenen. Die Verf. schliefsen aus dieser Übereinstimmung auf die Möglichkeit einer Identität der beiden Prozesse, indem das in vacuo getrocknete Platinschwarz stets noch die nötige Wassermenge enthält.

Rosenheim.

Die Occlusion von Wasserstoff aus Sauerstoff in Palladium, von LUDWIG MOND, WILLIAM RAMSAY und JOHN SCHIELDS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] **62**, 290—293.)

Das Verhalten von Palladiumschwarz, -schwamm und -folie gegen Wasserstoff und Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen war zunächst Gegenstand einer eingehenden Untersuchung. — Die Wärmeentwickelung bei der Absorption von 1 g H ist + 43.7 Cal. bei der Absorption von 1 g O = + 11.2 Cal. — Palladium nimmt in Form von Mohr, Schwamm, Folie, Draht oder in kompakter Form auf elektrolytischem Wege ebenso wie aus einer Wasserstoffatmosphäre stets dieselbe Menge H auf, und zwar auf 1 Pd ca. 1.37—1.47 Atome.

Rosenheim.

Über die Refraktion von Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Wasserstoff und Helium, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] **62**, 225—232.)

Die zur Messung der Refraktion verwendete Methode war die von RAYLEIGH (*Proc. Roy. Soc.* **59**, 203) beschriebene, welche keine absoluten, sondern nur relative Werte für die verschiedenen Substanzen giebt. Als Einheit wurde Luft gewählt, doch sind die Verhältnisse der Refraktionsäquivalente fast sämtlicher Gase direkt experimentell ermittelt. Ist das Brechungsvermögen der Luft = 1, so ist dieselbe Gröfse für Wasserstoff = 0.4733, für Sauerstoff = 0.9243, für Stickstoff = 1.0163, für Argon = 0.9596. — Das interessante Ergebnis der vorliegenden Untersuchung besteht in dem Nachweis: dafs es nicht möglich ist, die Refraktion eines Gasgemisches aus den Refraktionen seiner Bestandteile additiv genau zu berechnen.

Rosenheim.

Beobachtungen über den Einfluſs der stillen Entladung auf atmosphärische Luft, von William Ashwell Shenstone und William T. Evans. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] **73**, 246—254.)

Der Zweck der Untersuchung war, festzustellen, bis zu welchem Grade sich die atmosphärische Luft im trockenen und im feuchten Zustande durch die stille Entladung ozonisieren läſst und in welcher Weise die schon früher beobachtete Bildung von Oxyden des Stickstoffs stattfindet. Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche, die alle bei 0° ausgeführt wurden, sind:

Der Sauerstoff atmosphärischer Luft läſst sich unter besonders günstigen Umständen bis zu einem Betrage von 98 % in Ozon überführen; Feuchtigkeit wirkt günstig ein. Wenn die Ozonisation nicht zu weit fortgesetzt wird, findet keine Bildung von N_2O_4 statt. Das letztere tritt beim fortgesetzten Durchgang der Entladung plötzlich auf, wobei dann das Ozon schnell verschwindet und hierdurch dann auch umgekehrt wieder das Stickstoffdioxyd zerstört wird. Wasserdampf verzögert das Auftreten von Stickstoffdioxyd. In Gegenwart einer Spur des letzteren ist es unmöglich, Sauerstoff durch die stille Entladung in Ozon überzuführen. Dagegen zerstören sich Ozon und N_2O_4 bei 0° im feuchten Zustande nicht, wenn keine elektrische Entladung stattfindet. *Rosenheim.*

Vorlesungsversuche mit flüssiger Luft, von A. Ladenburg. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 1968—1969.)

Die üblichen Versuche mit Kohlendioxyd und Quecksilber bei niederen Temperaturen gelingen unter Anwendung von flüssiger Luft sehr leicht. Alkohol erstarrt krystallinisch. Beim Kondensieren von ozonisierter Luft erhält man nebeneinander die farblose, flüssige Luft, den hellblauen Sauerstoff und das dunkelblaue, ölige Ozon. Acetylen erstarrt krystallinisch. Das Ausbleiben der Reaktion zwischen Kalium und rauchender Salzsäure bei tiefen Temperaturen läſst sich sehr leicht demonstrieren. *Rosenheim.*

Die Kondensation von Wasserstoff in Gegenwart von staubfreier Luft und anderer Gase, von C. T. R. Wilson. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] **61**, 240—242.)

Vergröſsert man plötzlich das Volumen wasserdampfgesättigter, aber völlig staubfreier Gase, wie Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Kohlensäure, so tritt infolge der durch die plötzliche Abkühlung hervorgerufenen Übersättigung eine Kondensation ein, und zwar ist dieselbe „regenförmig", wenn das Verhältnis Endvolumen: Anfangsvolumen gröſser als 1.252 ist; ist es gröſser als 1.37—1.38, so erfolgt eine „wolkenähnliche" Kondensation. Wasserstoff zeigt nur diese letztere. — Es wurde auch der Einfluſs der Röntgenstrahlen auf diese Kondensation studiert. *Rosenheim.*

Spezifische Leitfähigkeit und Gefrierpunkte der Lösungen von Wasser in Ameisensäure, von Vladimir Novák. (*Phil. Mag.* [1897] S. V **44**, 9—20.)

Die von Whetham begonnene Untersuchung über die Leitfähigkeit und die Gefrierpunkte von Mischungen reiner Ameisensäure mit wenig Wasser wird eingehend fortgesetzt. Das auſserordentlich reichhaltige, in Tabellen und Diagrammen zusammengestellte Zahlenmaterial führt zu folgenden Resultaten: Die Leitfähigkeit der Ameisensäure nimmt bei Zusatz von Wasser zu, und zwar proportional der Wassermenge (jedoch nur von 1—6 % H_2O). Ebenso herrscht Proportionalität zwischen Gefrierpunkt und Leitfähigkeit und Gefrier-

ıkt und prozentischer Konzentratien. Zwischen Gefrierpunkt, Wassergehalt l spez. Leitfähigkeit lassen sich also einfache Gleichungen aufstellen, welche tatten, eine dieser Gröfsen aus den zwei anderen in einfacher Weise zu behnen.

Rosenheim.

tiz über Ozon-Generatoren, von EDWARD BEANÈS. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 395.)

Bei der Erzeugung von Ozon dürfen keine Elektroden mit Spitzen verndet werden, da sonst leicht Funkenbildung und somit Zerstörung des bereits ›ildeten Ozons eintritt. Selbst Staub oder Schmutz kann leicht Funkenbildung anlassen. Die verwendete Luft mufs daher durch Baumwolle filtriert werden.

Rosenheim.

›er das Ozon, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 2508—2513.)

Um eine exakte Dichtigkeitsbestimmung des Ozons durchführen zu können, lte ein an Ozon möglichst reiches Sauerstoffgas angewendet werden. Zur ırstellung dieses Gemisches wurde ozonisierter Sauerstoff durch flüssige Luft ıdensiert, sodann der Sauerstoff durch Temperaturerhöhung abdestilliert und ıser Prozefs mehrfach wiederholt, bis eine genügende Menge einer tiefblauıwarzen, sehr ozonreichen Flüssigkeit vorhanden war. Die Dichtigkeitsbemmung geschah im SCHILLING'schen Apparat nach der BUNSEN'schen Methode r Ausströmungsgeschwindigkeit. Als Sperrflüssigkeit diente Wasser, in dem on sich fast garnicht löst. Der Prozentgehalt des Gasgemisches wurde rch Titration des durch dasselbe ausgeschiedene Jod gefunden. Als Dichte ı Ozons ergab sich $D = 1.456$, während die Theorie 1.5 verlangt. Bei einem rsuche, die Siedetemperatur des Ozons zu bestimmen (mittels eines Thermomentes Eisenkonstantan) stieg die Temperatur, ohne dafs Sieden eintrat, bis 5°, dann erfolgte heftige Explosion.

Rosenheim.

›er Dichte und Molekulargewicht des Ozons, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 2830—2831.)

Bei der Berechnung der Versuche über Dichtigkeit des Ozons (*Ber. deutsch. ım. Ges.* **29**, 1550) hatte der Verf. den prinzipiellen Fehler begangen, das ›lekulargewicht ohne weiteres = 48 zu setzen. Das erhaltene Resultat ist 'olgedessen aus einem Zirkelschlufs entstanden und daher nicht einwandsfrei. eser Fehler läfst sich vermeiden; denn es lassen sich aus den Beobachtungsten die folgenden zwei Gleichungen ableiten:

$x = \frac{d-1}{D-1} . 100$ und $i : \frac{vx}{100} D \cdot 0.001429 = 25 \, 3,06 : D \cdot 1.1056 . 28,9$, in denen

x = Volumenprozentgehalt des Ozons in dem untersuchten Gasgemisch,
D = Dichte des Ozons bezogen auf O,
d = beobachtete Dichte des Ozongemisches = 1.3698,
v = das zur Titration benutzte Gasvolumen (bei 0° und 760 mm),
i = die bei der Titration gefundene Jodmenge bedeutet.
0.001429 = spez. Gew. des Sauerstoffs, bezogen auf Wasser = 1,
253.06 = Molekulargew. des Jods,
1.1056 = spez. Gew. des Sauerstoffs, bezogen auf Luft = 1.

$28.9 = \frac{2}{0.0692}$ ist die Zahl, mit der die auf Luft bezogenen Dichtigkeiten

multipliziert werden müssen, um das Molekulargewicht zu geben, führt man die Rechnungen aus, so ergiebt sich $D = 1.469$. *Rosenheim.*

Die Wiedergewinnung des Schwefes aus Schwefelwasserstoff, von F. J. R. Carulla. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 980—981.)

Bei der technischen Darstellung des Ammonsulfats aus Gaswasser entsteht Schwefelwasserstoff. Um aus letzterem den Schwefel zu regenerieren, schlägt der Verf. vor, die Reaktion, $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$, zu benutzen. *Rosenheim.*

Bildung von Methandisulfonsäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure, von W. Muthmann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 1880—1884.)

Leitet man in rauchende Schwefelsäure unter starker Kühlung Acetylen, so erhitzt sich die Masse und man erhält nach Zusatz von $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$ nach Einleiten von Kohlensäure durch Extraktion mit Wasser das Bariumsalz der Methandisulfonsäure $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, welches in mikroskopischen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert. Beim Umsetzen mit K_2SO_4, resp. $(NH_4)SO_4$ wurden die entsprechenden K- resp. NH_4-Salze in schönen, grofsen, leicht löslichen, wasserfreien Krystallen erhalten. Ebenso konnte die freie Säure isoliert werden. Bei der krystallographischen Untersuchung ergab sich die Isomorphie zwischen K- und NH_4-Salz, sowie ferner die interessante Thatsache, dafs die Salze der Methandisulfonsäure mit den Salzen der Imidodisulfonsäure völlig isomorph sind. *Rosenheim.*

Die Dämpfe von erhitzter Schwefelsäure, von Herbert N. Morris. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1898] **17**, 435—436.)

Konzentriert man Schwefelsäure in einer Retorte unter Luftabschlufs, so entstehen keine Dämpfe, läfst man jedoch einen schnellen Strom trockener oder feuchter Luft, oder CO_2 auf die Schwefelsäure treffen, so bilden sich dicke, weifse Dämpfe, welche sich weder durch Wasser, noch durch die sonstigen üblichen Absorptionsmittel absorbieren lassen. In einem grofsem Raume sich selbst überlassen, kondensieren sie sich vollständig. — Über die spezielle Natur der Dämpfe läfst sich mit Sicherheit noch nichts Bestimmtes aussagen. *Rosenheim.*

Die Darstellung und die industrielle Anwendung der Persulfate, von Hugh Marshall. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] **16**, 396—399.)

Der Verf. giebt eine vollständige, übersichtliche Zusammenstellung der von ihm selbst, von Berthelot, Richarz (*Ann. der Phys. u. Chem.* **24**, 1885) Elbs und Schönherr (*Zeitschr. f. Elektrochemie* **1895/96**), sowie von Löwenherz über Persulfate ausgeführten Arbeiten. Experimentell Neues wird nicht gebracht. Über die technische Anwendung der Persulfate läfst sich bisher mit Bestimmtheit nichts aussagen. Sie wurden als Bleichmittel, Desinficiziens, u. s. w. vorgeschlagen, überhaupt überall da, wo es sich um Erziehung einer starken Oxydationswirkung handelt, doch sind grofse, praktische Erfolge bisher nicht bekannt geworden. *Rosenheim.*

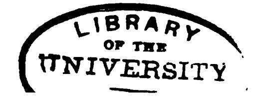
Über alkylschwefligsaure Salze, von Arthur Rosenheim u. Otto Liebknecht. (*Ber. Deutsch. Chem. Ges.* [1898] **31**, 405—414.]

Durch die Einwirkung von Jodalkyl auf schwefligsaures Alkali resp. Silber entstehen nach Strecker die unsymmetrisch konstituierten alkylsulfonsauren Salze resp. Alkylsulfonsäurealkylester $SO<{R \atop OR^I}$ (R = Alkylrest, R^I = Alkali oder

Alkylrest). Die diesen isomeren symmetrischen Körper entstehen nach WARLITZ aus Thionylchlorid resp. Chlorschwefel und Alkohol, indem sich zunächst der symmetrische Diäthylester der schwefligen Säure und durch Verseifung aus diesem die alkylschwefligsauren Salze $SO<^{OK}_{OAlk.}$ bilden. Die STRECKER'sche Reaktion hatte nun zu dem Schlusse geführt, dafs die anorganischen Sulfite unsymmetrisch konstituiert sind, eine Thatsache, die durch zahlreiche andere Untersuchungen bestätigt wurde. Hierdurch wird man auf den Widerspruch geführt, dafs die alkylschwefligsauren Salze, die sich den anorganischen Sulfiten in allen ihren Reaktionen eng anschliefsen, in der Konstitution von ihnen abweichen sollen. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurden zunächst die Angaben von WARLITZ revidiert und dabei gefunden, dafs sich allerdings aus Schwefelchlorür und Alkohol das Diäthylsulfit bildet, dafs dieses sich aber nur sehr schwierig verseifen läfst und als Verseifungsprodukt nicht alkylschwefligsaures, sondern alkylsulfonsaures Salz bildet. Es ist somit ein Übergang des vierwertigen Schwefels in den sechswertigen bewerkstelligt, was bisher nicht beobachtet war und dadurch ist bewiesen, dafs aus der STRECKER'schen Reaktion ein Schlufs auf die Konstitution der Sulfite nicht möglich ist. Das Diäthylsulfit fassen die Verf. wegen seiner schwierigen Verseifbarkeit nicht als Derivat der schwefligen Säure auf.

Um die wahren, also bisher noch nicht dargestellten alkylschwefligsauren Salze zu erhalten, arbeiteten die Verf. nach dem bereits von SZARVASY beim Magnesium vorgeschlagenen Verfahren, indem sie in Alkalialkoholat die berechneten Mengen SO_2 einleiteten. Es krystallisierten dann in glänzenden Blättchen Körper aus, von denen das Natriumsalz bei Methyl- und Äthylalkohol sich analytisch als $CH_3.SO_2Na$, resp. $C_2H_5.SO_2Na$ bestimmen liefs. Die Kalisalze haben die entsprechende Zusammensetzung. Die Reaktionen dieser Körper sind völlig identisch mit den Reaktionen der anorganischen Sulfite, und auch durch Leitfähigkeitsbestimmungen u. s. w. liefs sich nachweisen, dafs die beiden Körpergruppen analog konstituiert sein müssen und zwar leiten sich beide von der unsymmetrischen schwefligen Säure ab. Da nun andererseits bestimmt nachgewiesen ist, dafs die alkylsulfonsauren Salze sich gleichfalls von der unsymmetrischen schwefligen Säure ableiten, so liegt hier eine Isomerie vor, die sich auf Grund der Valenzlehre nur so erklären läfst, dafs die alkylsulfonsäuren Salze die Formel $SO<^{R}_{OM}$ haben, während die alkylschwefligsauren Salze $SO<^{M}_{OR}$ konstituiert sind ($R = $ Alkyl, $M^{I} = $ Metall). Diese Formeln erklären in hinreichender Weise die verschiedenen Reaktionen der beiden Körpergruppen, allerdings nur dann, wenn man annimmt, dafs sehr leicht eine Umlagerung der alkylschwefligsauren Salze in alkylsulfonsaure Salze annimmt. Diese Umlagerung tritt sicher ein unter der Einwirkung von Jodäthyl, denn als im Rohr äthylschwefligsaures Natrium und Jodäthyl 3 Stunden auf 150° erhitzt wurden, erhielt man das bereits durch STRECKER bekannte Doppelsalz aus 4 Mol. Äthylsulfonat und 1 Mol. Jodalkali. Eine Umlagerung im entgegengesetzten Sinne dagegen konnte nicht bewerkstelligt werden.

Die Frage nach dem Übergang der Sulfite in Sulfonate, sowie nach der Bildung des Äthylsulfonates aus Diäthylsulfit lassen die Verf offen. *Rosenheim.*



Die blauen Gläser, welche Chromoxyd als basischen Bestandteil enthalten, von ANDRÉ DUBOIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 1977 bis 1979.)

Experimente über die Darstellung des Saphirs hatten die Vermutung nahe gelegt, daſs die Farbe desselben von Chromoxyd herrührte, eventuell von einer niederen Oxydationsstufe des Chroms. Der Verf. schlieſst daraus, daſs es dann auch möglich sein sollte, durch Chrom blaugefärbte Gläser zu erzielen. Dahingehende Versuche ergaben, daſs Al_2O_3 mit Chromoxyd und Reduktionsmitteln erhitzt, stets rote, keine blauen Färbungen ergaben. Dagegen gelang es bei Glassätzen, die SiO_2, Al_2O_3, $CaCO_3$ und K_2CrO_4 enthielten, blaue Farbtöne beim Schmelzen zu erzielen, die besonders prächtig dann waren, wenn Ca partiell oder ganz durch Ba ersetzt wurde. Nach teilweisem Ersatz der SiO_2 durch B_2O_3 kann man gleichfalls sehr schön blaue Gläser erhalten. In gemeinen Gläsern wurden durch Chrom nur Andeutungen von Blaufärbungen erhalten. — Als Reduktionsmittel wurden u. a. auch Aluminium und Calciumcarbid benutzt, von denen ersteres gar keine, letzteres mangelhafte Resultate gab.

Rosenheim.

Zur Kenntnis der niedrigsten Oxydationstufe des Molybdäns, von W. MUTHMANN und W. NAGEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 2009 bis 2014.)

BLOMSTRAND erhielt beim Erhitzen von Molybdäntrichlorid resp. Molybdäntribromid im Kohlensäurestrom neben den Tetrahalogenverbindungen noch Körper, bei denen auf 1 Atom Mo 2 Atome Halogen kommen. Nach ihrem chemischen Verhalten erteilte BLOMSTRAND ihnen die Formel $Mo_3Cl_4.Cl_2$ resp. $Mo_3Br_4.Br_2$, weil beim Lösen in Alkalien ein Hydroxyd $Mo_3Cl_4(OH)_2$ entsteht, dessen Radikal auch bei weiterer Behandlung intakt bleibt. LIECHTI und KEMPE dagegen schreiben dem Körper die Formel $MoCl_2$ zu, die auch in die Lehrbücher übergegangen ist. Die Verf. stellten nun zunächst die betreffenden Körper nach BLOMSTRAND dar, wobei sehr schlechte Ausbeuten erhalten wurden, und bestimmten dann zunächst das Molekulargewicht nach der Siedemethode in absolutem Alkohol; gefunden wurde 526 resp. 513, während sich für das trimolekulare Mo_3Cl_6 berechnet 501. Bei der Elektrolyse in 96%igem Alkohol scheidet sich an der Kathode unter Wasserstoffentwickelung $Mo_3Cl_4(OH)_2$ ab, welches also als Kation wirkt. Dagegen zeigen diese Hydroxyde auch saure Eigenschaften, indem sie sich in Alkalien lösen; doch lieſsen sich Verbindungen im festen Zustande nicht isolieren, während bei der Elektrolyse der alkalischen Lösung das Hydroxyd $Mo_3Br_4(OH)_2$ an der Anode ausfällt. Aus den alkalischen Lösungen scheidet je nach der Temperatur sofort oder nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag unter Entwickelung von Wasserstoff aus, dessen Zusammensetzung ist $Mo(OH)_3$. Es existiert demnach kein der Oxydationsstufe Mo_3Cl_6 entsprechendes Oxyd und die Einwirkung von Alkalien auf die Halogenmolybdänhydroxyde erfolgt nach der Gleichung

$$Mo_3Br_4(OH)_2 + 4KOH + 3H_2O = 3Mo(OH)_3 + 4KBr + 3H.$$

Die Konstitution der Verbindung Mo_3Cl_6 läſst sich etwa darstellen durch

$$\begin{array}{l} Cl_2:Mo.Mo.Mo:Cl_2 \\ \quad\quad\;\; \dot{}\;\;\dot{} \\ \quad\quad\; ClCl \end{array}$$

Rosenheim.

Reduktion von Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff und Darstellung von Molybdän, von M. GUICHARD. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 902—906.)

Mit Chromsäure gewaschener und durch Kalilauge getrockneter Wasserstoff wurde durch ein mit Kupferspiralen gefülltes und auf eine Länge von 70 cm erhitztes Kupferrohr geleitet, wieder getrocknet und durch ein U-Rohr weiter geführt, welches in einem Zinnbade auf bestimmte Temperatur erhitzt werden konnte. In diesem befand sich das zu reduzierende Oxyd. Bei anderen Versuchen, welche eine höhere Temperatur als 500° erforderten, befand sich das Oxyd in einem Schiffchen in einer langen Glasröhre, welche auf Asbest in einem Eisenrohr ruhte und in einem Verbrennungsofen erhitzt werden konnte. GUICHARD beschreibt eingehend seine im Original näher nachzulesenden Versuche, aus denen sich ergiebt, dafs unterhalb 470°, bei Temperaturen zwischen 300°—470°, Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff zu MoO_2 reduziert wird, ohne dafs die Oxyde Mo_2O_5 und Mo_5O_{12} entstehen. Arbeitet man bei höherer Temperatur, also über 500°, so entsteht metallisches Molybdän, nicht aber das Sesquioxyd Mo_2O_3. Man kann kleine Mengen reinen Molybdäns so bei 600° während einiger Stunden darstellen.

Nach seinen Versuchen hält Verf. nur MoO_3 und MoO_2 für die wasserfreien Oxyde des Molybdäns, die Oxyde Mo_3O_8, Mo_2O_5, Mo_5O_{12}, Mo_2O_3 dagegen für nicht bisher bestätigte Verbindungen, über deren Aufklärung er weiter arbeiten will. *E. Davidis.*

Über Ozomolybdate (Permolybdate), von W. MUTHMANN und H. NAGEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1836—1844.)

In *Z. anorg. Chem.* 17, 73 hatten die Verf. vor einiger Zeit einige Mitteilungen über Permolybdate gebracht, in denen die Ansicht ausgesprochen war, dafs in diesen Körpern Verbindungen vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds vorlägen, dafs also im Molekül ein oder mehrere zweiwertige Sauerstoffatome durch ein zweiwertiges Doppelatom ersetzt werden könnte. Es waren damals dargestellt worden: 1. $K_2Mo_3O_{11} + 3H_2O$ Kaliumozotrimolybdat, 2. $(NH_4)_6Mo_7O_{31} + 12H_2O$ Ammoniumheptozoheptamolybdat, 3. $(NH_4)_6Mo_7O_{26} + 6H_2O$ Ammoniumdiozoheptamolybdat. In der vorliegenden Arbeit werden nun die älteren Untersuchungen vervollständigt.

Ozomolybdänsäure, $H_2MoO_5 + H_2O$. Aus 25%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und Molybdänsäure entsteht eine gelbrote Lösung, aus der sich im Vakuum ein orangerotes, amorphes Pulver abscheidet, das nach dem Trocknen die Zusammensetzung $H_2MoO_5 + 1^1/_2H_2O$ besitzt; es ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig und verhält sich zum Teil wie Überschwefelsäure.

Rubidiumozomolybdate. Für die Darstellung dieser Körper war zunächst die Herstellung von Rubidiummolybdaten erforderlich. Es wurden zu diesem Zwecke 1 Mol. Rb_2CO_3 mit 3 Mol. MoO_3 geschmolzen und die krystallinische Schmelze mit Wasser ausgekocht, wobei Trimolybdat $Rb_2Mo_3O_{10}$ zurückblieb, während aus der Lösung das bisher unbekannte $Rb_2Mo_3O_{10} + H_2O$ krystallisierte; beim Kochen der Schmelze mit sehr viel Wasser und langsamen Abkühlen schied sich $Rb_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ ab.

Beim Lösen von $Rb_2Mo_3O_{10}$ in 25%igem Wasserstoffsuperoxyd scheidet sich nach einigem Stehen ein gelbrotes amorphes Produkt von der Zusammensetzung a) $3Rb_2O.10MoO_4 + 14H_2O$ aus, und aus der Mutterlauge bildet sich in

citronengelben Krystallnadeln b) $Rb_2O.2MoO_3.MoO_4+3H_2O$. Aus der Lösung von $Rb_6Mo_7O_{24}+4H_2O$ in verdünntem Wasserstoffsuperoxyd scheidet sich zunächst b) ab, während später in schön monoklinen Krystallen ein Körper c) $3Rb_2O.5MoO_3.2MoO_4+6H_2O$ auskrystallisiert. Ferner wurden durch Auflösen von Rubidiumtrimolybdat in verdünntem Wasserstoffsuperoxyd einmal ein Salz d) $R_2O.3MoO_3.MoO_4+4H_2O$ in kleinen, hell citronengelben Kryställchen erhalten.

Cäsiumozomolybdate. Zur Herstellung von Cäsiummolybdat wurde 1 Mol. Cs_2CO_3 mit 3 Mol. MoO_3 geschmolzen; beim Auskochen resultierte $Cs_2Mo_4O_{13}$ und beim Eindampfen der Lösung dasselbe Salz mit 2 Mol Wasser.

Nach dem Lösen des Cäsiumtetramolybdats in 25%igem Wasserstoffsuperoxyd fiel zunächst ein amorpher Körper $Cs_2O.4MoO_4+6H_2O$ aus, während sich aus der Mutterlauge später stark doppeltbrechende gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $3Cs_2O.7MoO_3.3MoO_4+4H_2O$ ausschieden.

Diese Untersuchungen bestätigen die oben ausgesprochene Ansicht der Verf., dafs die von PÉCHARD eingeführte einheitliche Übermolybdänsäure nicht existiert.

Die von MELIKOFF und PISSARJEWSKY beschriebenen Verbindnngen vom Typus $K_2O_2.MoO_4.H_2O_2$ und ähnliche konnten die Verf. nicht erhalten.

Rosenheim.

Permolypdate, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 2448—2451.)

W. MUTHMANN und H. NAGEL hatten (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 1836) mitgeteilt, dafs das nach der Methode der Verf. dargestellte „Kaliumhyperoxydpermolybdat" hygroskopisch sei. Dem gegenüber behaupten die Verf., dafs das richtig dargestellte Salz nicht hygroskopisch sei. Neue Versuche unter abgeänderten Bedingungen gaben immer denselben Körper, so dafs sie die Vermutung der genannten Bearbeiter MUTHMANN und NAGEL, es liege kein chemisches Individuum vor, nicht teilen können, vielmehr das Kaliumhyperoxydpermolybdat $\left.\begin{matrix}K_2O_2\\H_2O_2\end{matrix}\right\}MoO_4$ als eine wohlcharakterisierte Verbindung ansprechen. Die Verf. verteidigen ihre Ansicht, dafs salzartige Verbindungen von Metallhyperoxyden mit höheren Sauerstoffsäuren existieren. *Rosenheim.*

Die Salze der Überwolframsäure und Übermolybdänsäure, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **31**, 632—636.)

Nach den bei der Überuransäure gemachten Erfahrungen hielten die Verf. es für wahrscheinlich, dafs auch die übrigen „Übersäuren" mit Hyperoxyden Salze bilden würden. Zur Darstellung dieser Körper (bei Molybdän und Wolfram) gingen sie von den Hyperwolframaten und Hypermolybdaten (nach PÉCHARD) aus; sie setzen zu der stark abgekühlten Lösung derselben bestimmte Mengen der Base und von Wasserstoffsuperoxyd und bekamen dann bei 12° durch Alkohol Niederschläge, die die gesuchten Verbindungen darstellten.

1. Überwolframsaures Natriumhyperoxyd, Na_2O_2, $WO_4.H_2O_2+(Na_2O_2)_2.WO_4+7H_2O$. Gelber Körper beim Stehen an der Luft weifs werdend, wobei H_2O und O fortgeht. Entsteht aus 1 Mol. $NaWO_4$ und 3 Mol. NaOH.

2. Saures, überwolframsaures Natriumhyperoxyd Na_2O_2, WO_4, H_2O_2 aus 1 $NaWO_4$ und $1\frac{1}{2}$ NaOH gelb, sehr zersetzlich, wie 1. Das neutrale Salz $(Na_2O_2)_2.WO_4$ wurde nicht erhalten.

3. Überwolframsaures Kaliumhyperoxyd, K_2O_4, $WO_4.H_2O$ aus $K\dot{W}O_4$ und

3KOH mit H_2O_2, blaſsrosagelb; explodiert beim Zerreiben und schnellen Erhitzen, zersetzt sich an der Luft wie 1., aber weniger energisch. Das neutrale Kalisalz wurde nicht erhalten.

4. Saures übermolybdänsäures Kaliumhyperoxyd: K_2O_2, MO_3, H_2O_2 aus $KMoO_4$ und 3KOH mit überschüssigem H_2O. Ziegelrot, an der Luft blaſsrot und gelb werdend unter O-Abgabe; explosibel; löst sich in H_2O unter O-Abgabe.

5. Übermolybdänsaures Natriumhyperoxyd (nicht analysiert) aus $NaMoO_4$. 3NaOH und Überschuſs von H_2O_2. Gelbes Öl. *Rosenheim.*

Gruppe VII.

Die Verflüssigung des Fluors, von Moissan u. Dewar. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 643—46.)

Aus den physikalischen Eigenschaften einer groſsen Anzahl von anorganischen und organischen Fluorverbindungen konnte man bereits den Schluſs folgern, daſs die Verflüssigung des Fluors nur bei sehr niedriger Temperatur zu erreichen sei. Dieses haben denn die Verfasser nach folgender Methode bewirkt: Das Fluor wurde durch Elektrolyse aus Fluorkalium, welches in Fluſssäure gelöst war, dargestellt, durch eine mittels fester Kohlensäure und Alkohol gekühlte Platinschlange und durch zwei mit trockenem Fluornatrium gefüllte Platinröhren geleitet und dadurch vollkommen vom Fluorwasserstoff befreit. Zur Verflüssigung wurde ein kleiner, am oberen Teile mit einer Platinröhre versehener Glacsylinder benutzt. Die Platinröhre enthielt in ihrer Axe eine kleine Röhre von gleichem Metall. Das Gas tritt durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Röhren ein und verläſst das Glasrohr durch das kleinere Rohr wieder. Zur Kühlung verwenden die Verfasser flüssigen Sauerstoff; beim ruhigen Sieden desselben verflüssigt sich das gasförmige Fluor noch nicht, das Gas greift aber bei dieser niedrigen Temperatur das Glas nicht mehr an. Als durch Evakuieren der Sauerstoff zum lebhaften Sieden gebracht wurde, begann das Gas sich zu verflüssigen, nur beim Verschlieſsen des Abzugsrohres mit dem Finger füllte sich die Glasröhre mit einer hellgelben Flüssigkeit. Das Fluor verflüssigt sich demnach bei ca. $-185°$. Beim Herausnehmen des Gefäſses aus dem Kühlapparat kocht das flüssige Fluor alsbald unter reichlicher Gasentwickelung.

Silicium, Bor, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Eisen werden, wenn sie durch flüssigen Sauerstoff gekühlt werden und in eine Atmosphäre von Fluor gebracht werden, nicht glühend. Bei dieser niederen Temperatur wird Jod in den Jodiden durch Fluor nicht mehr verdrängt, wohl aber zersetzt Fluor noch unter Leuchterscheinungen Benzol und Terpentinöl, sobald sich deren Temperatur über $-180°$ erhebt.

Beim Einleiten von Fluor in flüssigen Sauerstoff entsteht ein weiſser, flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren, sobald sich die Temperatur erhöht, mit Heftigkeit verbrennt. *E. Davidis.*

Neue Versuche zur Verflüssigung des Fluors, von Moissan u. J. Dewar. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 929—934.)

Bei der Fortsetzung ihrer früheren Versuche (*Bull.* 17, 643) haben Moissan u. Dewar gefunden, daſs Fluor beim Siedepunkt der flüssigen Luft sich verflüssigt. Indem sie ihre früheren Versuche mit flüssigem Sauerstoff wiederholten,

fanden sie, dafs sich das Gas beim Verdampfen des flüssigen Sauerstoffes bei einer Druckverminderung um 32.5 cm Hg gleichfalls verflüssigt. Hieraus ergiebt sich als Siedepunkt des Fluors ca. $-187°$. Bei einer Temperatur von $-210°$ wird das flüssige Fluor absolut nicht fest, sondern behält eine grofse Beweglichkeit. Zur Bestimmung des spez. Gewichtes wurde das flüssige Fluor mit einer Reihe Substanzen von bekanntem spez. Gewicht zusammengebracht mit Sulfocyanammonium (1.31), Ebonit (1.15), Kautschuk (0.99), Holz (0.96) Methyloxalat (1.15). Um ein Angreifen dieser Substanzen durch das Fluor zu verhüten, müssen dieselben erst längere Zeit bei 200° abgekühlt werden. (Ein ungenügend abgekühltes Stück Kautschuk verbrannte bei einem Versuch mit lebhaftem Licht ohne Bildung von Kohle.) Aus den angestellten Versuchen ergiebt sich, dafs das spez. Gewicht des flüssigen Fluors = 1.14 ist. Bei einer Abkühlung desselben von $-187°$ auf $-210°$ tritt eine Volumverminderung um $^1/_{14}$ ein.

Bei der spektroskopischen Untersuchung des flüssigen Fluors ergaben sich keine Absorptionsstreifen; flüssiges Fluor ist nicht magnetisch, die Kapillarität ist kleiner als die des flüssigen Sauerstoffs, in welchem es sich wie in flüssiger Luft in allen Verhältnissen löst.

Die Verfasser beschreiben noch zum Schlufs Versuche über die Einwirkung verschiedener Substanzen auf das flüssige Fluor. Bei $-210°$ reagiert dasselbe nicht mit trockenem Sauerstoff, Wasser und Quecksilber, hingegen mit Wasserstoff und Terpentinöl lebhaft unter Feuererscheinung. Der bei der Einwirkung von flüssigem Fluor auf feuchten Sauerstoff entstehende explosive Körper scheint ein explosibles Hydrat des Fluors zu sein. Bei den Versuchen mit Sauerstoff wurde auch gefunden, dafs die spezifischen Gewichte beider Gase sehr ähnlich sein müssen. Beim Verdampfen eines Gemenges von Sauerstoff und Fluor siedet ersterer zuerst. *E. Davidis.*

Über die Atomrefraktion des Fluor, von F. Swarts. (*Bull. Acad. Belg* [1897] [3] **34**, 293—307.)

Aus einer Anzahl von Fluorderivaten der Fettreihe wird nach der Lorenz Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{m}{d}$ die Atomrefraktion des Fluors berechnet. Die Atomrefraktionen von Chlor und Brom, die der Verf. hierfür in Rechnung ziehen mufste, stellte er durch Neuberechnung älterer Beobachtungen fest. Im übrigen sind die Conrady'schen Werte benutzt. Für gesättigte Verbindungen ergab sich als Mittelwert der Atomrefraktion des Fluors, bezogen auf die D-Linie, 1.082 für ungesättigte Verbindungen 0.775. Eine Erklärung für diese merkwürdig Thatsache zu geben, ist — wenn man nicht eine verschiedene Wertigkeit des Fluors und damit ganz unwahrscheinliche Atomkombinationen annehmen will — bisher nicht möglich. Wie aus den angegebenen Zahlen hervorgeht, ist die Atomrefraktion des Fluors aufserordentlich klein, der zweite Wert sogar kleiner als der für Wasserstoff. *Rosenheim.*

Tabelle über den Gehalt einer wässerigen Flufssäurelösung an HFl und dem spez. Gewicht, von J. L. C. Eckelt. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1898**, 298.)

Die Tabelle umfafst Angaben von 1° Be' bis 45° Be', also von dem spez Gew. 1.0069—1.4493. Der Gehalt an HF steigt innerhalb dieser Grenzen von 2.31 % auf 96.69 % HF. *Rosenheim.*

Salzsäure-Tourill, von PÜTZER in Barmen. (*Zeitschrift angewandte Chemie* 1897, 745.

Über die Konstitution des Sesquichlorhydrats der Blausäure und dessen synthetische Verwendung, von L. GATTERMANN u. K. SCHNITZSPAHN. (*Ber. Deutsch. Chem. Ges.* [1898] **31**, 1770—1774.)

Nach CLAISEN und MATTHEWS entsteht beim Einleiten von Salzsäure in eine Mischung von Blausäure und reinem Essigester das Sesquichlorhydrat der Blausäure $2HCN + 3HCl$. Diesem Körper kommt, wie die Verfasser aus seinen Reaktionen mit organischen Körpern schliefsen, die Konstitution

$$C\begin{cases}H\\=NH\\NH.CHCl_2\end{cases}.HCl$$

zu, er ist also das salzsaure Salz eines Dichlormethylformamidins.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Verwendung dieser Substanz zur Synthese komplizierter organischer Körper aus Benzol, Toluol und Dimethylanilin. *Rosenheim.*

Neue Methode zur Darstellung von reinem Jod, von BEVAU LEAN und W. H. WHATMOUGH. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] **73**, 148—157.)

Bei der Darstellung von reinem Jod durch Verdünnen einer konzentrierten Jodjodkaliumlösung machte es STAS besondere Schwierigkeiten, die letzten Spuren von Chlor und Brom, sowie von Jodwasserstoffsäure und Feuchtigkeit zu entfernen. Die von dem Verf. vorgeschlagene Methode zur Reindarstellung des Jods gründet sich darauf, dafs Kupferjodür Cu_2J_2 sich im Kohlensäurestrom ohne Zersetzung bis zum Schmelzen erhitzen läfst, während es im Luftstrom sich glatt in Jod und CuO verwandelt. — Zur Darstellung des Kupferjodürs wird eine mit SO_2 gesättigte, oder mit Ferrosulfat versetzte Kupfersulfatlösung durch KJ gefällt, wobei die Konzentrationen so gewählt werden, dafs kein Kupferbromid oder Chlorid mit ausfallen kann. Das Jodür wird nach dem Trocknen im Kohlensäurestrom zum Schmelzen erhitzt, wodurch alle Feuchtigkeit und Jodwasserstoffsäure entfernt wird. Durch Überleiten von Luft bei 220°—240° wird dann das Jod in Freiheit gesetzt und durch Sublimation entfernt. Es erweist sich als völlig rein. *Rosenheim.*

Manganisalze, von CHARLES EMMANUEL RICE. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] **73**, 258—261.)

Die dunkle Lösung, die sich beim Behandeln der höheren Oxyde des Mangans mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure bildet, enthält nicht, wie man bisher annahm, $MnCl_4$, sondern $MnCl_3$. Dieselbe Lösung entsteht auch beim Behandeln einer Manganchlorürlösung mit Chlor. Setzt man zu der $MnCl_3$ enthaltenden Flüssigkeit eine Chlorammonlösung und sättigt das Ganze mit Salzsäuregas (alle Operationen sind in einer Kältemischung auszuführen), so scheiden sich kleine durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $MnCl_3.2NH_4 + H_2O$ ab. Erst beim Erhitzen über 100° tritt Zersetzung ein. Durch viel Wasser werden sie ebenfalls zersetzt. — Wie das Ammonsalz entsteht auch das entsprechende Kaliumsalz $MnCl_3.2KCl + H_2O$, welches sich dem ersteren ganz analog verhält. Das reine Chlorid $MnCl_3$ konnte nicht isoliert werden.

Rosenheim.

Gruppe VIII.

Vorkommen von metallischem Eisen in den Kohledistrikten von Missouri, von E. T. Allen. (*Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [1897] [4] **4**, 99—104.)

An drei verschiedenen Stellen wurde beim Bohren metallisches Eisen, eingebettet in Sandstein oder Thon, aufgefunden. Das Eisen befand sich stets in der Nähe der Kohleregion. Es ist zweifellos terrestrischen Ursprungs.

Rosenheim.

Die magnetischen Eigenschaften von fast reinem Eisen, von J. Hopkinson. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] **62**, 329—376.)

Über den Einfluſs von Eisenverbindungen und Humussubstanzen auf die Färbung der Gewässer und über die Entfernung dieser Stoffe aus dem Wasser unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, von W. Spring. (*Bull. Acad. Belg.* [1897] [3] **34**, 578—600.)

Beobachtungen über die Hydrolyse des Eisenchlorids, von W. Spring. (*Bull. Acad. Belg.* [1897] [3] **34**, 255—268.)

Die allgemeinen Ergebnisse der vorliegenden Experimentaluntersuchung sind folgende: Sublimiertes Eisenchlorid Fe_4Cl_6 löst sich unzersetzt nur in einer sehr geringen Wassermenge. Vergröſsert man letztere, so tritt eine Umlagerung ein, welche als Vorstufe für die Abspaltung zweier Chloratome aufzufassen, ist und die ihren Ausdruck in der Formel $Fe_2Cl_4.Cl_2$ findet. Bei weiterem Wasserzusatz spaltet sich dann Cl_2 ab und bildet mit dem Wasser Salzsäure, während der freiwerdende Sauerstoff mit Fe_2Cl_4 ein Oxychlorid Fe_2Cl_4O bildet, das sich folgendermaſsen umlagert $3Fe_2Cl_4O = Fe_2O_3.2Fe_2Cl_6$. Zwischen diesem Körper, der Salzsäure und dem Wasser stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, der mit der Temperatur natürlich veränderlich ist. Geht man zu immer verdünnteren Lösungen über, so wird schlieſslich alles Cl als Salzsäure abgespalten und in Lösung bleibt kolloidales Eisenhydroxyd. — Studiert wurden diese Erscheinungen besonders an der Reaktion zwischen völlig neutralem Eisenchlorid und Ferricyankalium, sowie an dem chemischen und elektrischen Verhalten metallischen Eisens zu Eisenchloridlösung. Bei der ersteren Reaktion findet — gegen alle bisherigen Erfahrungen — innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen eine Bildung von Ferroferricyanid statt.

Rosenheim.

Italienische Referate.

Bearbeitet von A. MIOLATI.

Das Stannibromid als kryoskopisches Lösungsmittel, von F. GARELLI. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 253.)

Unter den zahlreichen Lösungsmitteln, die in der Kryoskopie Anwendung finden, gehören sehr wenige zu den anorganischen Verbindungen. Aufser dem Wasser wurden bis jetzt nur das Stickstofftetroxyd, das α- und β-Chlorjod, das Phosphor-, das Schwefelsäuremonohydrat und einige bei niederer Temperatur schmelzenden Metalle angewandt. Aber mit Ausnahme des Wassers hat keine einzige von diesen Verbindungen einen wirklichen praktischen Wert erreicht und sie können deshalb nur bei speziellen Versuchen gebraucht werden. Praktischer ist die Anwendung der Hydrate anorganischer Salze, wie das Hydrat des Natriumsulfats und des Magnesiumchlorids, welche sich wie einfache Substanzen verhalten. RAOULT hatte schon im Jahre 1889 die Anwendung des Stannibromids empfohlen und GARELLI hat nun jetzt das Studium dieses Lösungsmittels in kryoskopischer Hinsicht unternommen.

Stannibromid findet sich im Handel genügend rein. Es schmilzt, wie bekannt, bei einer sehr bequemen Temperatur (30°) und hat eine sehr hohe Depressionskonstante, was erlaubt, genaue kryoskopische Bestimmungen mit einer kleinen Menge Lösungsmittel und mit einem nur in $^1/_{10}{}^0$ geteilten Thermometer auszuführen.

Die Bestimmung der Depressionskonstante ergab einen Wert von 280. Von den untersuchten Substanzen giebt das Jod intensiv-violette Lösungen und der Formel J_2 entsprechende Erniedrigungen. Das Kohlentetrachlorid- und bromid geben normale Werte. Das Zinntetrachlorid und das Zinntetrajodid geben mit dem Lösungsmittel keine festen Lösungen. Verf. hat sogar gerade mit diesen zwei Substanzen eine gröfsere molekulare Depression erhalten, was von einer Dissoziation (oder wahrscheinlicher von Feuchtigkeit) herrühren kann. Essig- und Buttersäure, Methylalkohol geben höhere Molekulargewichte, als man für die einfachen Formeln berechnen würde. In dieser Hinsicht verhält sich das Zinntetrabromid wie die Kohlenwasserstoffe.

Nimmt man für die latente Schmelzwärme des Zinntetrabromids den Wert 7.16 und die Schmelztemperatur 30° an, so würde die Depressionskonstante 256.5

ausfallen. Dieser Wert ist aber kleiner als der praktisch gefundene, so dafs Verf. meint, der Wert der latenten Schmelzwärme sei zu klein und sei durch 6.48, wie aus der Formel

$$w = \frac{0.02(273+80^0)^2}{280} = 6.48$$

hervorgeht, zu ersetzen.

Durch die empirische Regel Raoult's würde man eine Depressionskonstante $438 \times 0.62 = 276.94$ berechnen.

Über den Einflufs des Magnetismus auf die elektrische Leitfähigkeit der Eisenchloridlösungen, von G. Milani. (*Nuovo Cimento* **6.**)

Nach einigen im Jahre 1884 von Neesen veroffentlichen Versuchen sollte der Magnetismus einen leichten Einflufs auf die elektrische Leitungsfähigkeit einer Lösung von Eisenchlorid ausüben, wenn der Tubus, welcher die Lösung enthält, parallel den Kraftlinien des magnetischen Feldes steht. Die Versuche des Verf. führen dagegen zu dem Schlufs, dafs die Beobachtung von Neesen nicht richtig sein kann, da er trotz der angewandten, sehr empfindlichen Methode stets ein negatives Resultat bekommen hat.

Über das Molekulargewicht einiger anorganischer Salze, von N. Castoro. (*Gazz. Chim. Ital.* **28.** [b] 317.)

Verf. hat in Urethanlösung nach der kryoskopischen Methode die Molekulargewichte einiger anorganischer Salze, welche sich darin leicht lösen, bestimmt. Für Silbernitrat, für Merkuri-, Stanno-, Cadmium- und Zinkchlorid fand Verf. die einfachen Molekulargewichte; für Kobalt- und Kupferchlorid die doppelten und für Manganchlorür das einfache, mit der Konzentration aber ziemlich stark wachsende Molekulargewicht.

Über salzige Sublimationen der Vesuveruptionen, von P. Franco. (*Rend. Acc. di Napoli* [3] **3,** 192.

Verf. teilt die Resultate einer quantitativen Analyse einer bei den Vesuveruptionen sublimierten salzigen Substanz mit. Dieselbe bestand hauptsächlich aus Chlornatrium (77.08 %), neben beträchtlicher Menge von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat. In wägbaren Quantitäten waren die Chloride des Kupfers, Eisens, Bleis und Calciums vorhanden, nur in Spuren dagegen jene des Magnesiums, Ammoniums, Zinks, Thalliums. Die spektroskopische Untersuchung zeigte die Anwesenheit der obigen Metalle und wahrscheinlich auch diejenige des Titans, obschon Verf. die charakteristische gelbe Linee ($\lambda = 586.63$) dieses Elementes nicht beobachtet hat. Titan und Bor sind schon in Vesuvsublimationen von G. Guiscardi beobachtet worden. Linien, die dem Helium gehören, wurden nicht beobachtet.

Über das Natriumbikarbonat der Lava der am 3. Juli 1895 eingetretenen Vesuveruption, von R. V. Matteucci. (*Rend. Acc. di Napoli* [3] **3,** 223.)

In diesem Aufsatz beschäftigt sich der Verf. mit dem Natriumbikarbonat, das er in den in der erwähnten Vesuveruption ausgebrochenen Laven entdeckt hat.

Nachdem er von den neutralen und sauren Natriumkarbonaten, welche sich aus dem Wasser einiger Seen ausscheiden und von den auf dem Vesuv schon gefundenen Karbonaten gesprochen hat, spricht er von dem Natriumbikarbonat, welches mit dem neutralen Karbonat und anderen Salzen gemischt vorkommt und davon nicht getrennt werden kann, so daſs er die Substanz nur qualitativ analysieren konnte. Er bespricht am Ende die Genesis des Natriumbikarbonats und Karbonats, welche sich nach ihm durch Einwirkung der aus den Lavaströmen sich entwickelnden Kohlensäure auf das aus den flüssigen Laven sublimierte Natriumhydrat bilden.

Über die vulkanischen Ausströmungen des römischen Landes, von G. B. Rizzo. (*Att. R. Acc. di Torino* **33**, 48.)

Die spektroskopische Untersuchung des aus den Ausströmungen des Solfatara-Sees in der Nähe von Tivoli erhaltenen Gases hat gezeigt, daſs nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs, der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Stickstoffs der Rückstand aus Argon besteht. Verf. hat weder das Vorhandensein der Heliumlinie, noch das von Linien unbekannter Gase beobachtet.

Spektroskopische Untersuchungen über das Argon, von G. B. Rizzo. (*Att. R. Acc. di Torino* **33**, 830.)

Läſst man während einer gewissen Zeit durch ein zusammengesetztes Gas elektrische Entladungen hindurchgehen, so kann man eine wirkliche Elektrolyse des Gases ausführen. In dieser Weise hat man das Salzsäuregas, den Wasserdampf und andere Körper zersetzt (J. J. Thomson). Wäre nun das Argon ein zusammengesetzter Körper oder eine Mischung zweier Gase, so sollte man bei Anwendung obiger Methode nach einer gewissen Zeit an den Elektroden des Gases enthaltenden Tubus verschiedene Spektra beobachten. Auſserdem, wenn das rote und das blaue Spektrum des Argons wirklich von zwei verschiedenen einfachen Körpern bedingt ist, so hätte man die beiden Spektra wenigstens mit verschiedener Intensität an den zwei Elektroden des Tubus versehen sollen.

Die zur Beantwortung dieser Fragen angestellten Versuche haben gezeigt, daſs das Argon, durch welches während 24 Stunden und immer in einer Richtung ein elektrischer Strom hindurchgegangen war, keine merklichen Unterschiede zwischen dem Spektrum des positiven und dem des negativen Teiles des Tubus, in welchem es enthalten war, aufwies, obschon in demselben Tubus die Zersetzung des Wasserdampfes, der mit dem Argon gemischt war, stattgefunden hatte. Nach diesen Versuchen ist das Argon als ein einfacher Körper zu betrachten, obschon es wie andere, ebenfalls als einfach angesehenen Körper, unter verschiedenen Druck-, Temperatur- und Elektrisationsverhältnissen verschiedene leuchtende Spektra geben kann.

Untersuchungen über die italienischen Gasausströmungen. I. Die Gase der Thermen von Abano, der Boraxsoffionen von Toscana und die brennbaren Gase des Bologneser Appennin, von R. Nasini, F. Anderlini, R. Salvadori. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 81.

Die sehr umfangreiche Abhandlung (über 70 Seiten) kann unmöglich im Auszug mitgeteilt werden. Es sei nur erwähnt, daſs das Gas der Soffionen von Larderello 2 % Argon und 1 % Helium, bezogen auf den Gesamtstickstoff, ent-

hält, so dafs dieses Gas die reichste Heliumquelle darstellt. Das Gas der Thermen von Abano enthält 1.5 % Argon, bezogen auf das Ausgangsgas, und geringe Quantitäten Helium, jenes von dem bologneser Appenin 3 % Argon und kein Helium.

Über einige neue Gesetze über die Molekularvolumina der Flüssigkeiten, von R. Nasini. (*Gazz. Chim. Ital.* **26** [b], 533.)

Kritische Besprechung der zahlreichen Arbeiten von J. Traube.

Über einige Cadmiumverbindungen, von F. Canzoneri. (*Gazz. Chim. Ital.* **27** [b], 486.)

Die Untersuchungen des Verf. hatten den Zweck, ein dem Calomel analoges Cadmiumchlorür darzustellen. Es sei schon hier erwähnt, dafs der Verf. durch die hier mitgeteilten Versuche seinen Zweck nicht erreicht hat.

Beim Erhitzen von Chlorcadmium mit metallischem Cadmium erhält Verf. neben den Ausgangsmaterialien ein in Wasser unlösliches bleigraues Pulver, welches aber durch das Wasser selbst allmählich in Cadmiumchlorid und metallisches Cadmium zersetzt wird. Die Zusammensetzung dieses Pulvers variert je nach den Verhältnissen, unter welchen der Versuch ausgeführt wird. Wenn ein Überschufs von Cadmiumchlorid zugegen ist, scheint ein Körper von der Formel $CdCl_2.2CdO$ zu entstehen, welchen man auch durch Schmelzen von Cadmiumchlorid mit Cadmiumoxyd erhält. Es scheint auch, dafs metallisches Cadmium auf Chlorcadmiumlösung unter Bildung eines Oxychlorids, wahrscheinlich Cd(OH)Cl, einwirkt. (Vergl. übrigens R. Lorenz, *Z. anorg. Chem.* **10**, 78.)

Über die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung, von B. Vitali. (*Mem. dell' Acc. delle Scienze di Bologna* [5] **5**, 31.)

Mischt man eine ammoniakalische Kupferoxydlösung mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so beobachtet man eine stürmische Sauerstoffentwickelung. Der entwickelte Sauerstoff entspricht nicht etwa der Menge des angewandten Kupfersalzes, sondern ist weit gröfser, so dafs durch stetiges Hinzusetzen von Wasserstoffsuperoxyd die Sauerstoffentwickelung nicht aufhört.

Verf. nimmt zur Erklärung dieser Erscheinung an, dafs das Kupferoxydsalz zuerst durch das Wassersuperoxyd zu Kupferoxydulsalz reduziert und dafs dieses durch den entwickelten Sauerstoff wieder oxydiert werde, um dann von neuem auf das Wassersuperoxyd einzuwirken.

Die Reaktion kann dazu dienen, Sauerstoff zu bereiten, nicht aber den Gehalt einer Wasserstoffsuperoxydlösung zu bestimmen. Auch das Kupferhydroxyd allein entwickelt aus H_2O_2 Sauerstoff, aber sehr langsam.

Viele andere Verbindungen verhalten sich bei Anwesenheit von Ammoniak wie die Kupfersalze, so die Salze des Eisenoxyduls, des Mangans, Kobalts, Nickels, das Wismut- und das Silbernitrat, die Bleisalze, das Merkuronitrat, das Platinchlorid, das Kaliumbichromat und das Quecksilberoxyd.

Über die Anwendung des Eisenalauns bei der Trennung des Jods von Chlor und Brom, von A. Cavazzi. (*Mem. dell' Acc. delle Scienze di Bologna* [5] **5**, 21.)

Zur quantitativen Trennung des Jods von Chlor und Brom, wenn ersteres als Jodid, die beiden anderen als Chlorid und Bromid vorhanden sind, empfiehlt

Verf. die Anwendung einer Lösung von Eisenalaun, welche, wenn bei Siedehitze mit der Lösung obiger Salze gemischt wird, das Jod in Freiheit zu setzen vermag. Die anzuwendende Alaunlösung soll 15 g Salz auf 80 ccm Wasser enthalten, wenn aber die Jodidmenge in der zu untersuchenden Mischung kleiner als 0.2 g ist, so empfiehlt es sich, zu der Eisenalaunlösung 1 g Ammonoxalat hinzuzufügen, sonst werden auch kleine Mengen des Bromids zersetzt. Das Jod wird durch eine Lösung von Natriumarsenit absorbiert, dann als Jodsilber bestimmt. Das Erhitzen der Lösung zum Sieden dauert etwa $^1/_2$ Stunde. Die Resultate sind sehr gut und die Methode kann empfohlen werden.

Kalorimetrische Versuche über den weifsen und gelben Pyrit, von A. Cavazzi. (*Mem. della Acc. delle Scienze di Bologna* [1897/98] 2, 205.)

Es ist bekannt, dafs das Eisendisulfid in zwei Varietäten vorkommt, welche sich nicht nur durch ihre Farbe, sondern auch durch das spezifische Gewicht, durch die Verschiedenheit der Krystallform und der chemischen Stabilität unterscheiden. Das gelbe Pyrit ist monometrisch und an feuchter Luft beständig, das weifse ist orthorhombisch und wird an feuchter Luft mehr oder weniger leicht in Eisensulfat umgewandelt. Aus diesen Verschiedenheiten hätte man vermuten können, dafs auch die Verbrennungswärmen der beiden Pyrite verschieden sein könnten, und Verf. hat deshalb die beiden Pyrite in der kalorimetrischen Bombe von Mahler verbrannt. Die untersuchten Objekte hatten dieselbe quantitative Zusammensetzung, welche von der der Formel FeS_2 entsprechenden wenig abweicht. Beide Pyrite wurden sehr fein pulverisiert und je 1 g derselben mit 0.15 g Kieselsäure innig gemischt; dies ist unbedingt nötig, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Für jeden Pyrit wurden vier Bestimmungen ausgeführt. Die in allen Fällen erhaltenen Schlacken hatten dasselbe Gewicht und dieselbe quantitative Zusammensetzung, die beobachteten Thermometererhöhungen waren stets dieselben und folglich auch die frei gewordenen Wärmemengen. Die Verschiedenheiten der beiden Pyrite haben folglich keinen Einflufs auf deren Verbrennungswärme.

Über einige Reaktionen der Metallfluoride, Fluosalze und Fluoxysalze (zwei Mitteilungen), von E. Paternò und U. Alvisi. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 18 und 24.)

Verf. fanden, dafs die Oxalsäure aus den durch freie Flufssäure sauren Lösungen von Kupfer-, Mangan- und Quecksilberfluorid das entsprechende Oxalat fällt. Wenn trockene, gepulverte Fluoride mit konzentrierter Oxalsäurelösung auf Wasserbadtemperatur erhitzt werden, so wird alle Fluorwasserstoffsäure vertrieben, falls die Oxalsäure in Überschufs vorhanden ist; so zum Beispiel mit dem Flufsspat, mit dem Magnesiumfluorid und mit den Fluoriden seltener Erden.

Die Weinsäure vermag auch aus Flufsspat die Flufssäure vollständig zu verdrängen.

Schweflige Säure fällt aus einer fluorwasserstoffsauren Lösung von Kupferchlorid die krystallinische, rubinrote Verbindung $Cu_2SO_3.CuSO_3.2H_2O$, welche von Chevreul zuerst beobachtet wurde. Nach der Ausscheidung dieses Salzes enthält die Lösung Kupfersulfat. Die Reaktion entspricht also derjenigen zwischen schwefliger Säure und Kupferacetat (A. Étard).

Die Lösungen von Silberfluorid in Fluorwasserstoffsäure werden durch Arseniate, Chromate und Nitrite gefällt.

In einer zweiten Abhandlung studieren die beiden Verf. das Verhalten einiger komplexer Fluorverbindungen gegen die Oxalsäurelösung. Behandelt man Kaliumfluorhydrat, Kaliumfluorsilikat, Kaliumfluoxyuranat, Kaliumfluoxymolybdat und Kaliumfluoxywolframat mit Oxalsäurelösung auf Wasserbadtemperatur, so scheidet sich beim Erkalten Kaliumquadrioxalat, $KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$, aus. Die Fluoride der seltenen Erden verhalten sich analog, so daſs man mit Leichtigkeit aus den Fluosilikaten des Cers, Lanthans und Yttriums die entsprechenden Oxalate darstellen kann.

Auch der Kryolith und der Triplit werden durch Oxalsäurelösung zersetzt. Wie die Oxalsäure verhält sich auch die Weinsäure, aber weniger energisch.

Neue Versuche über die Bildung des roten Quecksilbersulfids auf nassem Wege, von U. Alvisi. (*Rend. Acc. Lincei* [2] 1898, 97.)

Aus den bis jetzt bekannten Versuchen geht hervor, daſs die Bildung des roten Quecksilberoxyds auf nassem Wege nur dann erfolgt, wenn eine Quecksilberverbindung mit einer alkalisch reagierenden Schwefelverbindung in Berührung kommt. Verf. hat unter denselben Umständen die Verbindungen $Hg(C_2H_5S)_2$, $HgCl(C_2H_5S)$, $HgCl_2(C_2H_5)_2S$ und HgCl in gelbem Schwefelammonium suspendiert und beobachtet, daſs die erste Verbindung sofort, die zweite etwas langsamer, die dritte noch langsamer und die vierte am langsamsten in rotes Quecksilbersulfid verwandelt wird. Äthylmercaptid liefert aber auch in neutraler wie in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff saures Quecksilberoxyd, indem Äthylmercaptan in Freiheit gesetzt wird.

Über die Reaktion zwischen Phosphor und Salpetersäure, von C. Montemartini. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 397.)

Personne und Maumené haben unabhängig voneinander gezeigt, daſs bei Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor Ammoniak gebildet wird. Die Versuche des Verf. hatten den Zweck, diese Bildung zu bestätigen und sollten auſserdem zeigen, wie dieselbe von der Konzentration abhängt. Verfasser hat vier Säurekonzentrationen untersucht (68, 28.3, 17.3 und 2.40 %), von welchen die schwächste zu keinem Ergebnisse geführt hat, da der Phosphor selbst nach 6 Monaten kaum angegriffen war. Der Phosphor wird bei stärkerer Säurekonzentration leichter angegriffen als bei schwächerer; der Verlauf der Reaktion ist aber auch unter gleichen Verhältnissen nicht immer gleichartig. Die höchste Ammoniakbildung wurde mit der Säure von der Konzentration 28.3 % erhalten, die kleinste dagegen mit der konzentrierten Säure.

Die Absorption.

IV. Abhandlung.

Die Isotherme des kolloïdalen Eisenoxyds bei 15°.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

Mit 3 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Herr W. SPRING teilte vor kurzem mit,[1] daſs er ein Hydrat von Fe_2O_3 bereitet hat, „*d'une composition définie*". Er erhielt es aus einer verdünnten, wässerigen Lösung von Fe_2Cl_6 mit Ammoniak und lieſs es nach Auswaschen mit Wasser an der Luft trocken werden. Nach $2^1/_2$ Monaten war das Gewicht konstant geworden und blieb es noch weitere 5 Monate.

Die Zusammensetzung entsprach der Formel $Fe_2O_3.4H_2O$. Jedoch verlor es in 8 Tagen über Schwefelsäure so viel Wasser, daſs die Zusammensetzung $Fe_2O_3\ 1.78\ H_2O$ war.

Aus der Bereitungsweise folgt, daſs die Substanz ein Hydrogel von Fe_2O_3 war, der mit dem Wasserdampf der Luft ins Gleichgewicht getreten war. Die Meinung also, daſs hier ein bestimmtes chemisches Hydrat vorliegt, ist mit den Eigenschaften der Kolloïden

[1] *Rec. trav. chim. Pays-Bas Belg.* (1898) **17**, 222.

(im Falle des Hydrogels) unvereinbar. Die kolloïdale Verbindung der zwei Komponenten Fe_2O_3 und H_2O ist keine chemische Verbindung nach einfachen Proportionen und mit bestimmter Dampfspannung, sondern eine Absorptionsverbindung, deren Zusammensetzung kontinuierlich abhängig ist, 1. von der Temperatur, 2. von der Konzentration der Gasphase (in diesem Falle von der Wasserdampfspannung), 3. von dem Molarbau des Kolloïds, der wieder von der Bereitung, dem Alter u. s. w. abhängig ist, und sich kontinuierlich modifizieren kann.[1]

In 2 früheren Publikationen[2] teilte ich einige Bestimmungen des Wassergehalts des Hydrogels von Fe_2O_3 mit: nämlich in gesättigtem Wasserdampf, in der Zimmerluft und im trockenen Raum.[3] Ich erhielt damals für die Zusammensetzung:

	Bei 15°	An der Zimmerluft Mol. H_2O	Im trockenen Raum Mol. H_2O
I.	In einem Präparat aus einer chemisch. Fabrik (mit ± 6 Mol. H_2O)	4.3 nach 4 Monaten ±4.0 nach längerer Zeit	1.6
I.	Dieselbe Substanz, 6 J. älter geworden	—	1.0[5]
II.	In einer von mir bereiteten Substanz, frisch in Arbeit genommen	4.4 4.2 nach 2 Monaten	±2.0 1.4[6] nach 2 Mon.
III.	Dieselbe, ausgefroren	4.8 nach 1 Monat	±2.0 1.5 nach 2 Mon.

Ich erhielt also Zahlen zwischen 4.8 und 4.0. Da nach meiner Ansicht diese Zahl von 4 Mol., welche der Verbindung den Charakter eines chemischen Hydrats zu verleihen scheint, nur eine zufällige sein kann, so fand ich darin Anleitung, um die ganze Isotherme zu bestimmen und meine Ansicht aufs neue experimentell zu beweisen.

Ich bereitete dafür den Hydrogel wieder aus einer verdünnten Lösung von Fe_2Cl_6 (1 Th. Fe_2O_3 auf 66 Th. Wasser) mit Ammoniak, wusch so schnell wie möglich unter Dekantation aus,

[1] Wie ich das früher ausführlich dargestellt habe in *Archiv Neerlandaises* (1880) 15, 321; *Recueil* (1888) 7, 37—69; *Z. anorg. Chem.* (1898) 18, 23.

[2] „Sur le colloïde de l'oxyde ferrique“ (*Recueil* (1888) 7, 106—114. — „Über das amorphe wasserhaltige Eisenoxyd und das krystallinische Eisenoxydhydrat“ (*Journ. pr. Chem.* [1892] 46, 497

[3] Der Druck betrug ungefähr $^1/_2$ Atmosphäre.

prefste denselben zwischen porösen Platten[1] und nahm die Substanz gleich in Arbeit. Sie enthielt noch 20—22 Mol. Wasser. Ich bezeichne sie im folgenden als IV frisch.[1]

Auch bestimmte ich die Isothermen bei 15° der Substanz I (von 1880), die jetzt 16 Jahre älter geworden war, (ich bezeichne sie im folgenden als I 16 Jahre), und schliefslich einer Substanz, die 1891 bereitet und jetzt 7 Jahre unter Wasser gestanden hatte, um den Einflufs der Modifikation durch das Alter und durch die Berührung mit Wasser zu untersuchen (Substanz V 7 J. u. W.).

Die Bestimmung der Dampfspannungen geschah auf dieselbe Weise wie früher bei der Kieselsäure.[2]

Die Isothermen (p. c.)[3] der Entwässerung ($A\downarrow$), Wiederwässerung ($Z\uparrow$) und Wiederentwässerung ($Z\downarrow$) sind auf dieselbe Weise graphisch dargestellt auf Fig. 1—3 und die benutzten Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie früher[4] bei der Kieselsäure.

II. Entwässerung.

Dieselbe wurde bestimmt unter 14 Dampfspannungen zwischen 12^2 und 0^0 mm (die Punkte $<$ auf der Kurve *A* auf Fig. 1).[5] Wie zu erwarten, wurde bleibendes Gleichgewicht nur nach längerer Zeit erhalten. Erst findet der Wasserverlust mit abnehmender Geschwindigkeit[6] statt (siehe Tabelle I), wie ich dies bei Absorptionsverbindungen immer beobachtet habe. Wenn der tägliche Verlust gering geworden ist, wird er unregelmäfsig abnehmend, bisweilen konstant oder null, und bisweilen wieder zunehmend. Nach einigen Monaten ist der Wassergehalt annähernd konstant geworden, wenig-

---

[1] Die verschiedenen Versuchsproben von IV sind mit IV 1 bis IV 11 bezeichnet.

[2] *Z. anorg. Chem.* **13**, 315.

[3] p = Dampfspannung. c = Wassergehalt des Gels.

[4] I. Abhandlung *Z. anorg. Chem.* **13**, 241—242.

[5] Der erste Teil der Kurve *A*, bei der Dampfspannung 12.2—11 mm (Gehalt 11H_2O bis 7.6H_2O), ist auf Fig. 1 unten rechts abgesondert gezeichnet, weil die Figur zu lang geworden wäre.

[6] Dies wird erläutert durch Tabelle I, wo der Wasserverlust von IV 3, der über Schwefelsäure von 10^6 mm stand, nach jeder Wägung während 6 Monaten verzeichnet ist. Erst wurde täglich, später nach mehreren Tagen, dann nach einer Woche, schliefslich nach einem Monat gewogen. Die Verluste sind jedoch alle auf einen Tag berechnet, um den Gang übersichtlich zu machen. Die Proben IV (frisch) 1, 2, 4, 5, 6, 8, welche resp. bei 12^2, 11^6, 9^1, 7^2, 4^3, 0 mm entwässert wurden, zeigten einen ganz ähnlichen Gang.

stens unter Dampfspannungen geringer als 11 mm, wie die folgende Tabelle anweist:

Versuchs-substanz IV (frisch)	Unter einer Dampfspannung von	Verlust annähernd $=0$ nach	Gewichtskonstanz beobachtet während
Nr. 1	12^2 mm	noch nicht ganz nach $7^1/_2$ Monaten	—
„ 2	11^6 mm	noch nicht ganz nach $7^1/_2$ Monaten	—
„ 3	10^6 mm	4 Monate	Verlust <0.07 H_2O in $3^1/_2$ Monaten
„ 4	9^1 mm	$3^1/_2$ Monate	3 Monate
„ 5	7^2 mm	3 Monate	Noch ein geringer Verlust in $3^1/_2$ Mon.
„ 6	4^2 mm	noch nicht ganz nach 1 Monat*	—
„ 9 u. 10	0^0 mm — Nach schnellster Entwässerung	7 Tage	2 Monaten
„ 6, 7 u. 8	0^0 mm — Nach langsamer Entwässerung	1 Monat	2 Monaten

* Dieser Versuch ist nicht länger fortgesetzt worden. Dies Versuche 1 bis 5 werden fortgesetzt.

Durch die erstgenannten Punkte, wo der Verlust gering und nicht mehr regelmäfsig abnehmend geworden ist, ist die Kurve $A\downarrow$ gezogen, und die Kurve $A_1\downarrow$ durch die Punkte, wo der Verlust annähernd Null geworden ist. Auch sind die Punkte verzeichnet, die nach $^1/_2$, 1, 2, 3, 5, 6 Monaten erreicht waren (Fig. 1).[1]

Damit ist es bewiesen, dafs der Wassergehalt **kontinuierlich** mit der Dampfspannung abnimmt, wie bei allen Gels, und dafs es nur zufällig ist, wenn die Zusammensetzung bei einer gewissen Dampfspannung eine ganze Molekularzahl H_2O anweist. Auf die Zusammensetzung in der Zimmerluft, dessen Wasserdampfspannung von wechselnder Gröfse ist, komme ich unten zurück.

Der aus einer verdünnten Flüssigkeit ausgeschiedene Gel des Eisenoxyds enthält eine bedeutende Menge Wasser:

[1] Sie sind in der Figur durch eine gerade Linie verbunden.

	Auf 1 Mol. Fe_2O_3 Mol. H_2O	Auf 1 Teil Fe_2O_3 Teile Wasser
Auf ein Filtrum oder Kolatorium ausgetropft .	±180	20
Zwischen zwei porösen Platten ausgepreſst bei wässerigem Druck	22—18	2.5—2
Bei 12^2 mm Dampfspannung	11—9*	1.2^6—1
Bei 11^6 mm Dampfspannung	8—7*	0.9—0.8
Zwischen Filtrierpapier wiederholt ausgepreſst .	7—6	0.8—0.6^8
Ausgefroren und zwischen Filtrierpapier wiederholt ausgepreſst	±7	0.8
Bei 10^0 mm Dampfspannung	6.6—$5.^6$*	5.5^6
Bei 9^1 mm Dampfspannung	5.1—4.5*	

* D. h. abnehmend in 6 Monaten unter dieser Dampfspannung.

Es ist merkwürdig, daſs man durch Auspressen mit Filtrierpapier ein Teil Wasser entfernen kann, welcher unter 12^2 mm Dampfspannung nicht verdampft, sondern im Gel absorbiert bleibt. Je nachdem die Menge Wasser abnimmt, kann das Wasser nur unter steigendem Druck ausgepresst werden. Die letzten Wassermoleküle können nicht mehr ausgepreſst werden. Spring hat einen auf dieselbe Weise bereiteten Hydrogel mit $4H_2O$ unter einem Druck von 7000 Atm. gepreſst, ohne daſs er dadurch Wasser verlor.

Der Übergang des im Gelgewebe eingeschlossenen Wassers ($L_1^{fl.}$) zu dem im Gelgewebe (L_1^{koll}) absorbierten Wasser muſs ein ganz allmählicher sein;[1] denn das eingeschlossene Wasser ist, wie sich hier ergiebt, ebenso, wenn auch viel schwächer, festgehalten (angezogen). Wir haben leider noch keine Ausdrücke zur Unterscheidung. Vorläufig konnten wir die Wörter: eingeschlossenes Imbibitionswasser, und absorbiertes Imbibitionswasser, anwenden.

Im Vergleich mit den Hydrogels des Kupferoxyds und der Kieselsäure hält der Hydrogel des Eisenoxyds (aus verdünnter Ferrilösung abgeschieden) das Wasser noch stärker absorbiert als diese. Ich gebe in der folgenden Tabelle die Zahlen für 3 Dampfspannungen.

---

[1] Siehe über die Bildung, die Struktur des Gels u. s. w. II. Abhandlung, S. 20, 21, und I. Abhandlung, S. 236 und 304—306.

Bei 15°.

	Hydrogel von	Dampfspannung 12^2 mm Mol. H_2O	Dampfspannung 9 mm Mol. H_2O	Dampfspannung 0 mm Mol. H_2O
Frisch bereitet	Fe_2O_3	$\pm 9^1/_2$	± 4.5	1.5
	CuO	± 7	1.8	1.1
	SiO_2	± 6	2.5	0.3

Wie bei dem Hydrogel von CuO und SiO_2, so nimmt der Wassergehalt auf den ersten Teil der Entwässerungskurve ($A\downarrow$) des Hydrogels von Fe_2O_3 zwischen 12^7 und 10^5 mm viel stärker ab als die Dampfspannung. Zwischen 10^5 und 9^5 wird die Abnahme allmählich weniger stark, so daſs die Kurve konvex wird.[1] Von 9^5 mm ab nimmt die Kurve einen fast geraden Verlauf, so daſs Wassergehalt und Dampfspannung gleichmäſsig abnehmen. Von etwa 5—4 mm ab, bei einem Gehalt von $\pm 3.5 H_2O$, scheint es jedoch, als ob die Kurve ihre Richtung etwas änderte und schwach konkav würde. Die Kraft, womit das Wasser im Gel absorbiert ist, nimmt regelmäſsig zu, je nachdem die Menge Wasser abnimmt (denn die Dampfspannung des Gels nimmt regelmäſsig ab); nur scheint bei den letzten Mengen Wasser, welche bei der Entwässerung (bei 15°) verdampfen, der Gehalt wieder etwas stärker abzunehmen als die Dampfspannung.

Ein Umschlagspunkt *O*, wie bei der Kieselsäure, wo eine neue Koagulierung stattfindet, und die Kurve eine mehr horizontale Richtung annimmt,[2] thut sich beim Eisenoxyd nicht hervor. Jedoch besteht ein gewissermaſsen ähnlicher Punkt auf der Kurve, und kommt dieser später bei der Wiederwässerung deutlich zum Vorschein (siehe unten).

Der Punkt *O* bei der Entwässerung der Kieselsäure ist nämlich auch der Punkt, von welchem aus die Umkehrbarkeit des Prozesses anfängt (Entwässerung, Wiederwässerung, Wiederentwässerung). Nun ist ein solcher Punkt auf der Entwässerungskurve des Eisenoxydhydro-

[1] Man vergleiche die Form der Entwässerungskurve des Hydrogels von CuO (*Z. anorg. Chem.* [1893] 5, 471 [Fig. 1]), des Hydrogels von SiO_2 (*Z. anorg. Chem.* [1897] **13**, 336—340 [Fig. 1—5]), mit der Kurve von Eisenoxyd auf Fig. 1.

[2] Das Absorptionsvermögen hat bei der Kieselsäure in *O* abgenommen, denn bei der weiteren Entwässerung nimmt der Gehalt viel stärker ab als die Dampfspannung zwischen den Punkten *O* und O_1.

gels anzuweisen. Er liegt bei $\pm 3.5 H_2O$ und einer Dampfspannung von 5—4 mm.

Wenn man von irgend einem Punkte der Kurve $A\downarrow$ wieder zur Wiederwässerung schreitet (durch Aussetzen des Gels an höhere Dampfspannungen bis zum gesättigten Dampf), so wird nur 0.1 — $0.2 H_2O$ zurück absorbiert, solange man diesen Punkt O noch nicht erreicht hat. An diesem Punkt vorbei führt die Wiederwässerung immer wieder zu $\pm 3.6^5 H_2O$. —

Der Entwässerungsprozefs ist also von diesem Punkte O an umkehrbar. Die folgende Tabelle und die Fig. 1 machen es anschaulich. Die Wiederwässerungskurven $A\gamma\uparrow$, die von a, b, c, d ausgehen, sind in Fig. 1 mit den darauf bestimmten Punkten gezeichnet. Zwischen d und e liegt der Punkt O.

Punkt auf der Kurve $A\downarrow$	Wiederwässerung		
	Initialer Gehalt	Gehalt im gesättigten Wasserdampf	Absorbiert
	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
a	6.5	± 6.7	± 0.2
b	6.0	$\pm 6.1^5$	± 0.15
c	4.5	$\pm 4^7$	± 0.2
d	4.0^7	$\pm 4.1^7$	± 0.1
e	3.1	± 3.6	± 0.5
O_0	1.5	± 3.6	± 2.1

Also quillt der Gel nicht wieder im Wasser auf; sondern das Vermögen, das verdampfte Wasser zurück zu absorbieren, geht bei der Entwässerung so gut wie verloren, solange der Gehalt von $\pm 3.5 H_2O$ noch nicht erreicht ist. Die letzte Menge Wasser von $\pm 2H_2O$, welche noch bei weiterer Entwässerung verdampft (bei 15°), kann wieder zurück absorbiert werden unter höheren Dampfspannungen. Jedoch tritt dabei eine Hysteresis auf, wie unten beschrieben wird.

Es fragt sich, ob hier (in O) der Übergang liegt von schwächer gebundenem Wasser L_2^{fl} (das im Gewebe eingeschlossene Wasser oder eingeschlossene Imbibitionswasser) zu dem in L_1^{koll} absorbierten Wasser (absorbiertes Imbibitionswasser). Wenn diese Ansicht richtig ist, so ist dieser Übergang jedoch ein allmählicher, wie sich aus der Form der Kurve ergiebt.

Es war die Frage, ob der Gel bei der Entwässerung zwischen O und O_0 Hohlräume bekommt und darin Luft (im allgemeinen Gase)

verdichtet, welche beim Untertauchen in Wasser in Blasen entweicht, wie ich bei der Kieselsäure gefunden habe.[1] Der frische Gel IV, bis O_0 entwässert, zeigte allerdings unter dem Mikroskope die Erscheinung, aber sehr schwach, und nur in dem Fall deutlich, wenn ein Aggregat von kleinen Parzellen auf dem Objektglase des Mikroskops vorlag. Der Zweifel entstand also, ob diese wenigen Luftblasen wohl aus dem Gelgewebe und nicht aus den Zwischenräumen der an einander haftenden Parzellen herrührten. Jedoch die Erscheinung wurde beim Gel *V* 7 J. W. (ebenso bis O_0 entwässert) unzweideutig beobachtet. Ihre Gelsubstanz bestand aus dünnen, durchsichtigen Stückchen. Sobald zufliefsendes Wasser diese getränkt hatte, kamen an sehr vielen Stellen auf der Oberfläche und an den Rändern kleinere und gröfsere Luftblasen hervor, ganz wie bei der Kieselsäure, jedoch bei weitem nicht so zahlreich. Ihr Gesamtvolumen schätze ich nicht so grofs wie das Gelvolum.

Der Gel I (16 J.) dagegen zeigte die Erscheinung der Hohlräume gar nicht.

III. Die Kurve der Wiederwässerung $Z\uparrow$.

Die Wiederwässerung von Punkten der Kurve $A\downarrow$ aus ist schon oben behandelt. Die Wiederwässerung vom Endpunkte O_0 der Kurve $A\uparrow$ aus giebt die Endkurve $Z\uparrow$. Sie ist bestimmt worden sowohl für den frischen Hydrogel IV Nr. 9, der durch Aussetzung an Schwefelsäure am schnellsten (7 Tagen) entwässert war, als für 2 Proben, die langsam entwässert waren.

Die Endkurven $Z\uparrow$ sind dargestellt:

In Fig. 1 IV Nr. 4, nachdem der Gel nach einander entwässert war, bei 9, 7 und 2 mm Dampfspannung.

In Fig. 2 von IV Nr. 7, nachdem er nach einander bei 8, 6, 1.9, 0.8, 0.0 mm Dampfspannung entwässert war.

In Fig. 3 von IV Nr. 9, nachdem er in 7 Tagen über starke Schwefelsäure entwässert war.

Die Kurve $Z\uparrow$ ist derjenigen der Kieselsäure und des Kupferoxyds ähnlich. Sie besteht gleichfalls aus 3 Zweigen, $Z\alpha$, $Z\beta$, $Z\gamma$, mit den Punkten O_0, O_1, O_2, O_3, doch zeichnen sich diese Punkte weniger scharf als bei der Kieselsäure aus. Erst (bei Zweig $Z\alpha\uparrow$) fällt die Kurve fast zusammen mit $A\downarrow$, aber bei O_1 (Dampfspannung

[1] III. Abhandlung S. 14.

ungefähr 4 mm) entfernt sie sich mehr und mehr davon, so dafs bei derselben Dampfspannung ein kleinerer Wassergehalt erhalten wird (Zweig $Z\beta\uparrow$). In O_2 (ungefähr 8—9 mm Dampfspannung) ist der Gehalt von 3.4—3.5H_3O wieder erreicht; es fängt dann der Zweig $Z\gamma\uparrow$ an, und in O_3 (gesättigter Dampfspannung) ist der Gehalt nur bis 3.6—3.7 gestiegen.

Das Gleichgewicht wird bei allen Dampfspannungen in kurzer Zeit, innerhalb 1—2 Tagen, erreicht.

IV. Die Kurve der Wiederentwässerung.

Diese Kurve $Z\gamma\downarrow$ ist ebenso derjenigen der Kieselsäure ähnlich. Von O_3 nach O_2 fällt sie fast mit $Z\gamma\uparrow$ zusammen, und entfernt sich dann davon, bis sie O erreicht.

Und hier kommt nun der Punkt deutlich zum Vorschein, von dem oben die Rede gewesen ist (S. 190), ebenso wie bei der Kieselsäure. Er liegt bei einem Gehalt von $\pm 3.4\ H_2O$ und einer Dampfspannung zwischen 4.6 und 4.3 mm (siehe Fig. 1, 2, 3). Von da aus ist der Prozefs der Entwässerung umkehrbar, mit derselben Erscheinung der Hysteresis. Indem nun auf jedem Punkt von $Z\gamma\downarrow$, ebenso wie bei der Kieselsäure, das Gleichgewicht innerhalb 1—2 Tagen erreicht wird, so wird das Gleichgewicht auf einem Punkt der Kurve zwischen O und O_1 nur nach längerer Zeit erreicht,

	Fig. 2 IV Nr. 7	Fig. 1 IV Nr. 4	Fig. 3 IV Nr. 9	IV Nr. 7	IV Nr. 4	IV Nr. 9
Dampfspannung mm	Gleichgewichtsgehalt auf $Z\downarrow$ Mol. H_2O			Zeit, innerhalb welcher Gleichgewicht entstand Tage		
6^2	3.55	3.44	3.46	2	1	1
5^2	3.45	3.38	3.45	1	1	1
4^9	3.36	—	3.40	1	—	$1^1/_2$
4^6	3.31	—	3.37	2	—	5
4^3	3.0	2.85	2.77	26*	7	7
2^9	2.58	2.54	2.52	7	2	6
1^9	2.29	2.24	2.23	3	2	
0.8	—	1.93	1.9	2	3	
0.0	1.52—1.38	1.49—1.39	1.48	3—17	6—12	14

* Kleine Beschleunigungen und Verzögerungen traten in diesem Zeitverlauf auf. Bei einem wiederholten Versuch kam erst nach 36 Tagen Stillstand, und wurde der Gehalt 2.88H_2O erhalten.

z. B. bei IV Nr. 7 erst nach einem Monat. Dabei nimmt der Gehalt bedeutend ab, so daſs die Kurve fast horizontal wird (wie bei der Kieselsäure). Die vorstehende Tabelle und die Figg. 2 und 3 machen das alles anschaulich.

Bei einer Dampfspannung von fast 4.6 mm wird also der Punkt O und bei der Dampfspannung von $\pm$ 4.3 mm wird der Punkt O_1 erreicht. Im Punkte O_1 müſste nun $Z\downarrow$ wieder mit $Z\uparrow$ zusammen, fallen, und also $Z\alpha\downarrow = Z\alpha\uparrow$ sein. Jedoch das ergab sich nur bei IV Nr. 9 (siehe Fig. 3), und nur annähernd bei Nr. 4 und Nr. 7, wie Figg. 1 und 2 ausweisen. Das letzte scheint mir wohl der allgemeinste Fall bei den Kolloïden zu sein.

Die *Hysteresis*, die bei der Kieselsäure zuerst beobachtet ist, fehlt also auch bei dem Hydrogel von Fe_2O_3 nicht.

Die Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ sind also nicht umkehrbar, namentlich in den Zweigen $Z\alpha\beta\downarrow$ und $Z\beta\uparrow$, sie sind nur in einer Richtung zu durchlaufen, nämlich in der Richtung der Pfeilchen. Es hat bei der langsamen Entwässerung *zwischen O und O_1* (auf $Z\alpha\beta\downarrow$) *eine Abschwächung des Absorptionsvermögens* statt, die bei der Wiederwässerung *nachwirkt*. Es hat dagegen bei der Wiederwässerung unter den höheren Dampfspannungen auf $Z\beta\uparrow$ eine Verstärkung des Absorptionsvermögens statt, die auf der Wiederwässerungskurve *nachwirkt*, so daſs der Punkt O von neuem erreicht wird.

Der Punkt O entspricht also dem Umschlagspunkt der Kieselsäure, obgleich die Änderung sich nicht auswendig verrät. Er hat dieselbe Bedeutung, daſs von diesem Punkt an die Entwässerung und Wiederwässerung auf dem oben beschriebenen Umwege umkehrbar ist, das heiſst, daſs der Gel immer soviel Wasser wieder aufnehmen kann, als er nach Erreichung dieses Punktes bei der weiteren Entwässerung verloren hat, und noch $\pm$ 0.2 H_2O dazu.[1]

Aus diesem Verhalten folgt, daſs die Kurven, welche ich bei der Kieselsäure *Zwischenkurven* $\downarrow$ und $\uparrow$ genannt habe, in der Figur OO_1O_2O auch hier zu verwirklichen sind. Von jedem Punkt zwischen O und O_1 muſs bei Wiederwässerung eine Kurve $\uparrow$ entstehen, die in der Richtung des Punktes O_2 läuft. Von jedem Punkte auf der Kurve $Z\uparrow$ aus, zwischen O_1 und O_2 muſs durch Wiederentwässerung eine Kurve $\downarrow$ entstehen, die in einem Punkte

[1] D. h. wenn sein Gehalt gefallen ist unter 3.4—3.3 bis zu 1.5—1.3, dann kann er sich immer wiederwässern bis zu $\pm$ 3.6 unter gesättigter Dampfspannung.

von $Z\downarrow$, zwischen O und O_1 auskommt. Drei solcher Kurven, zwei der Wiederwässerung (*a b*), eine der Wiederentwässerung (*b c*), sind bestimmt worden und in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt.[1] Das Gleichgewicht wurde auf diesen Zwischenkurven immer innerhalb 2—3 Tagen erreicht; für jede dieser kleinen Kurven wurden 4 oder 6 (in den Figuren 2 und 3 angegebenen) Punkte bestimmt, bei Dampfspannungen zwischen 4[3] und 7.2 mm.

V. Einfluſs der Modifikation.

Die Hydrogels 1. aus verschiedenen kolloïdalen, wässerigen Lösungen (Hydrosols) von Fe_2O_3, entweder nach GRAHAM, oder nach PEAN DE ST. GILLES, oder nach GRIMAUX bereitet, 2. aus konzentrierten oder verdünnten wässerigen Lösungen von Ferrisalzen durch ein Alkali bei verschiedenen Temperaturen niedergeschlagen — alle diese Hydrogels besitzen verschiedene Zusammensetzung, und zeigen in ihren Eigenschaften (Dichte, Löslichkeit u. s. w.) kleine Differenzen. Auſserdem erleiden sie Modifikationen durch die Zeit, die Temperatur, wenn sie unter Wasser verbleiben, mit Wasser erhitzt werden u. s. w. Bei dem durch Koagulation aus einem Hydrosol enstandenen Gel beobachtete BERTHELOT, daſs er eine Reihe von Umsetzungen erleidet — Wasserverlust und Verdichtung — welche von Wärmeentwickelung begleitet sind, die sich ins Unendliche fortsetzen.

Bei diesen Modifikationen nimmt nebst dem Absorptionsvermögen auch die Löslichkeit in Säuren ab.

Auch das gelbe, wasserhaltige Eisenoxyd, nach den Methoden von PHILIPS, MUCK oder TOMMASI bereitet, ist eine amorphe Substanz. Obgleich sie vom Anfang ab im dichteren Zustande ist als die obigen Hydrogels, muſs sie jedoch diesen zugezählt werden. Sie bindet das Wasser etwas stärker als der braunrote Gel und erleidet auch allerhand Modifikationen.

Die Bestimmungen des Wassergehaltes der auf verschiedene Weise bereiteten und modifizierten Substanzen haben nach verschiedenen Untersuchern (DAVIES, LEFORT, PÉAN DE ST. GILLES, WITTSTEIN, SCHAFFNER, MUCK, TOMMASI u. s. w.), keinen anderen Wert, als daſs sie vorbeigehenden und zufälligen Zuständen des Kolloïds entsprechen.[2]

---

[1] In Figg. 2 und 3 sind die Abscissen (Wassergehalt in Molekülen) doppelt so groſs genommen als auf Fig. 1. Dadurch kommen die Zwischenkrumen deutlicher hervor.

[2] Siehe die mehr ausführliche Betrachtung in *Recueil* (1888) 7, 106—114.

Selbst die Substanzen I, II, IV, obgleich nach derselben Methode, doch wahrscheinlich aus Lösungen verschiedener Stärke bereitet, ergaben Unterschiede in der Zusammensetzung bei gleicher Dampfspannung.

VI. Modifikation bei der Entwässerung.

1. weist die Nichtumkehrbarkeit der Entwässerung (solange der Punkt O noch nicht erreicht ist) darauf, daſs der Gel, indem er Wasser verliert und dichter wird, sich bleibend modifiziert. 2. fallen die Kurven Z, welche bei verschiedenen Proben derselben frischen Substanz V erhalten sind, nicht ganz zusammen, obgleich die bestimmten Punkte jeder Probesubstanz sich in einer Kurve vereinigen lieſsen. Ihr Absorptionsvermögen war also auch nach der Entwässerung etwas verschieden.[1] 3. ergab sich ein Einfluſs der Entwässerungsgeschwindigkeit auf das Absorptionsvermögen, wie die folgende Tabelle anschaulich macht:

Gehalt in O_0 bei 0° mm Dampfspannung.

			Nach ± 7 Tagen	Nach ± 14 Tag.	Nach ± 1 Monat	Blieb konstant während
Nr. 9 und 10	Nach schnellster Entwässerung*	$A\downarrow$ und $Z\downarrow$	± 1.51⁵ ***	1.48	1.48	2 Monaten
Nr. 6, 7 und 4	Nach langsamer Entwässerung**	$A\downarrow$ und $Z\downarrow$	± 1.51⁵ †	1.38	1.33 (konstant geworden)	1 Monat

* Der Gel wurde gleich über Schwefelsäure entwässert.

** Der Gel wurde vorher nacheinander bei 10 mm und noch drei niedrigeren Dampfspannungen entwässert.

*** Mittelwert aus 5 Bestimmungen: höchster 1.53, niedrigster 1.5.

† „ „ 5 „ höchster 1.53, niedrigster 1.49.

Der langsamere Entwässerungsgang schwächte das Absorptionsvermögen bei der Dampfspannung 0.0 mm mehr ab als der schnellste Gang.

[1] So waren die Gehaltszahlen der Z-Kurven von IV Nr. 7 bei gleicher Dampfspannung immer etwas höher als die von IV Nr. 4. Wie man aus Figg. 2 und 3 ersieht, gilt dies auch für die Z-Kurven von IV Nr. 7 und IV Nr. 9. Selbst die Z-Kurven von IV Nr. 10 (die nicht mitgeteilt sind) deckten nicht dieselben von IV Nr. 9, obgleich beide über starke Schwefelsäure entwässert waren und also den schnellsten Entwässerungsgang erlitten hatten.

VII. Modifikation durch die Zeit und durch Verbleiben unter Wasser.

Die Untersuchung der Substanz I, die jetzt 16 Jahre älter geworden war, zeigte ein weiteres Zurückgehen des Absorptionsvermögens an.

	I (in 1882) Mol. H_2O	I 6 Jahre älter (1888) Mol. H_2O	I 16 Jahre älter (1898) Mol. H_2O
Initialgehalt	6.03	5.32	1.75
In Zimmerluft . . .	4.1—4.0	—	1.5—1.4
Im trockenen Raum .	1.6	1.05	0.73
An der Luft bei 100° erhitzt	1.3^7	0.81	0.51
Im trock. Raum bei 100° erhitzt, bis konstant .	0.96	0.45	—

Die Vergleichung der Isotherme $A\downarrow$ von I 16 Jahre und $A\downarrow$ von V 7 Jahre unter Wasser mit der Isotherme $A\downarrow$ des frisch bereiteten Gels IV (frisch) (siehe Fig. 1) macht ersichtlich, wie stark das Absorptionsvermögen abgenommen hat, sowohl durch das Alter, wie durch langes Verbleiben unter Wasser.

Um die Kurve $A\downarrow$ von IV (frisch) nicht undeutlich zu machen, ist der Kurventeil von V 7 Jahre unter Wasser, der den Dampfspannungen 12^3—11 mm entspricht, fortgelassen, so dafs diese Kurve auf der Zeichnung erst bei 11 mm anfängt. Der Gehalt bei 12^2 mm war sehr hoch, $\pm$ 11 Mol. H_2O, ähnlich wie der frische Gel, und betrug 4.4 Mol. H_2O bei 11^6 mm.

Die Kurve $A\downarrow$ von I 16 Jahre fängt bei 9 mm an, denn er enthielt initial 1.73 H_2O, und erhielt bei 9 mm die Zusammensetzung Fe_2O_3 1.69 H_2O.

Die Entwässerungskurven von I 16 Jahre und von V 7 Jahren unter Wasser sind nicht viel verschieden; der letzte Gel hält bei 0 mm Dampfspannung mehr Wasser zurück, als I 16 Jahre, resp. 1.1 und 0.73 H_2O.

Ihre Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ fallen für die Dampfspannungen 0—10 mm fast zusammen mit $A\downarrow$, oder sind nur wenig niedriger. Die Punkte O, O_1 und O_2 sind nach kleineren Gehalten und höheren Dampfspannungen verschoben; die Hysteresis macht sich also erst bei den höheren Dampfspannungen, oberhalb 10 mm, bemerkbar,

und ist bei I 16 Jahre im Verschwinden begriffen, wie sich aus der folgenden Tabelle ergiebt. (Die Kurven Z↑ und Z↓ sind in der Figur 1 fortgelassen.)

Dampfspannung	V 7 Jahre unter Wasser			I 16 Jahre älter geworden		
	Z↑ Wiederwässerung	Z↓ Wiederentwässerung	Differenz	Z↑ Wiederwässerung	Z↓ Wiederentwässerung	Differenz
mm	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
9	1.5	1.5	0	1.56	1.56	0
10	1.66	1.73	0.07	1.63	1.65	0.02
10^7	1.85	1.95	0.1	1.74	1.77	0.03
11^6	3.02	4.5	1.5	2.23	2.47	0.24
12^2	6.7	7.96	1.3	3.35	3.60	0.18
12^7 (gesättigt)	8.6			3.66 nach 5 Tagen; 8.2 nach 3 Monaten		

Wie bei der modifizierten Kieselsäure beobachtet ist, bringt die Modifikation durch die Zeit und durch langes Verbleiben unter Wasser beim Gel von Fe_2O_3 ebenso eine Änderung im Bau hervor, wodurch er bei der höchsten Wasserdampfspannung sehr viel Wasser absorbieren kann, viel mehr als der entwässerte frische Gel vermag, was sich aus der folgenden Tabelle ergiebt.

Wiederwässerung.

Dampfspannung	Z↑ IV frisch	Z↑ V 7 Jahre unter Wasser	Z↑ I 16 Jahre
mm	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
10	3.55	1.66	1.63
10^7	3.58	1.85	1.74
11^6	3.60	3.02	2.23
12^2	3.62	6.7 (nach 14 Tagen)	3.35
12^7 gesättigt	3.64	8.6 (nach 5 Tagen)	3.66 (nach 5 Tagen) 8.2 (nach 3 Monaten)

Die Zunahme von 3.66 bis 8.2 H_2O bei I 16 Jahre unter gesättigtem Wasserdampf fand während 3 Monaten ganz regelmäſsig statt. Täglich wurde ungefähr 0.04^6 Mol. H_2O aufgenommen. Nachher blieb dieser Gehalt von 8.2 H_2O konstant, wie er während 2 Mon. beobachtet wurde.

Auch der noch nicht entwässerte Gel I 16 Jahre, der einen Wassergehalt von 1.74 H_2O besafs, absorbierte im gesättigten Wasserdampf soviel Wasser, dafs er enthielt:

Nach 6 Tagen . . . . 3.66 H_2O
und dann nach 5¼ Monaten durch Aufnahme von
±0.04 Mol. H_2O täglich[1] . . . . 8.9 H_2O.

Dieser Gehalt von 8.9 H_2O blieb während 2 Monaten konstant. Merkwürdig ist es, dafs dieser sehr hohe (in gesätt. Wasserdampf erhaltene) Gehalt von 8.2 und 8.9 H_2O bei 12^2 mm Dampfspannung wieder mit konstanter Geschwindigkeit auf 3.6 H_2O zurückkam. Diese Verdampfung fand jedoch in viel kürzerer Zeit statt als für die Absorption (von 3.6 bis 8.2 und 8.9 H_2O) nötig gewesen war, und zwar neunmal kürzer für die eine Probe, siebenmal für die andere. Dafs dieses Verhältnis bei beiden Proben nicht dasselbe war, liegt wohl daran, dafs die Menge der Substanz der zweiten Probe gröfser war.

Da die tägliche Wasserabsorption von I 16 Jahre unter gesättigtem Wasserdampf (nachdem er in wenigen Tagen den Gehalt von 3.66 H_2O erreicht hatte) während 5 Monaten eine fast konstante war, so mufs diese Vermehrung des Absorptionsvermögens sehr langsam durch die Wasserdampfspannung von 12^7 mm bei 15° im Gel hervorgebracht werden, wie sie unter 12^2 mm wieder mit konstanter jedoch viel gröfserer Geschwindigkeit verloren geht.

Bei frischem Gel, wenn er (bei 15°) ganz oder teilweise entwässert ist, fand dieser Prozefs nicht statt, denn der Gehalt erreicht bei 11 mm schon 3.6 H_2O und steigt fast nicht mehr unter gesättigter Dampfspannung. Bei dem entwässerten Gel V (7 Jahre unter Wasser) dagegen vollzieht er sich in wenigen Tagen, wie die Zahlen: 6.7 H_2O in 14 Tagen bei 12^2, und 8.6 H_2O in 5 Tagen bei gesättigter Dampfspannung, in vorstehender Tabelle anweisen.

Die Modifikation, durch Zeit und durch Verbleiben unter Wasser hervorgebracht, bringt also den Zustand des Hydrogels dem Grenzfall näher, den ich bei der Kieselsäure nachgewiesen habe.[2]

Merkwürdig ist es, dafs die grofse Zunahme des Absorptionsvermögens unter den höchsten Dampfspannungen bei I 16 Jahre einige Monate erheischte, und bei V 7 Jahre unter Wasser nur einige

---

[1] Variierend zwischen 0.033 und 0.06.

[2] I. Abhandlung S. 286, 310—311, und die Kurve *A* auf der schematischen Figur 4, S. 356.

Tage. Das weist auf Verschiedenheiten im Bau, die wir allerdings nicht erklären können, hin.

Jedoch ist es nicht unwahrscheinlich, dafs das Entstehen von Hohlräumen bei der Entwässerung von V (7 J. u. W.), das nicht oder nur spärliche Entstehen derselben bei IV (frisch), und das Nichtentstehen derselben bei I 16 Jahre damit zusammenhängt. Der Gel, welcher Hohlräume besitzt, absorbiert die grofse Menge von reichlich $8^1/_2$ Mol. H_2O bei höheren Dampfspannungen in kurzer Zeit; der Gel, der die Hohlräume nicht hat, absorbiert diese Menge Wasser erst unter der höchsten Dampfspannung in einem Zeitraum von Monaten, und zwar mit konstanter Geschwindigkeit.

Die nach Philips bereitete gelbe Modifikation des kolloïdalen Eisenoxyds ist dichter als die rote. Das ihr Absorptionsvermögen ein anderes ist, habe ich früher bewiesen;[1] sie hält an der Luft bei 15° weniger, jedoch bei höheren Temperaturen (bis zu 200° ungefähr) mehr Wasser zurück, als die rote.

VIII. Zusammensetzung an der Zimmerluft.

Es kann jetzt erklärt werden, wie zufälligerweise für einen Hydrogel, der an der Luft getrocknet ist, bei gewöhnlicher Temperatur eine Zusammensetzung gefunden wird, die einer einfachen ganzen Zahl von Mol. H_2O entspricht (z. B. $4H_2O$). Man bekommt bei verschiedenen Präparaten, selbst wenn sie nach derselben Methode frisch bereitet sind, verschiedene Zusammensetzung.

(Siehe die Tabelle auf S. 201.)

Ich erhielt also bei frischen Gels einen Gehalt zwischen 4.0 und $4.8H_2O$, nach längerer Zeit. Jedoch mufs der Feuchtigkeitsgehalt der Luft nicht stark variieren, soll die Zusammensetzung annähernd konstant bleiben.

Es wurde am 2. August eine Probe von IV (frisch) (Nr. 10) gegen den Luftstaub geschützt an die Luft gestellt, und während fast 8 Monaten täglich gewogen, und der Stand eines Hygrometers (von Klinkerfues) täglich beobachtet. Der initiale Gehalt des ausgepreſsten Gels war $18.6H_2O$. Die Tabelle II giebt eine Übersicht des Entwässerungganges, welcher sich in drei Perioden zerteilen läſst.

[1] Siehe die Tabelle in *Recueil* 7, 113.

An der Zimmerluft ausgesetzt.

Versuchssubstanz	Initialer Gehalt Mol. H_2O	Täglicher Wasserverlust regelmäſsig abnehmend — Gehalt (Mol. H_2O) abgenommen	Täglicher Wasserverlust unregelmäſsig abnehmend* — Gehalt (Mol. H_2O) abgenommen	Gewicht abnehmend und zunehmend mit der Abnahme und Zunahme der Luftfeuchtigkeit — Gehalt (Mol. H_2O) schwankend zwischen
IV Frisch bereitet, ausgepreſst	18.6	bis zu 5.4 in 9 Tagen	von 5.4—4.6 in 3 Monaten	4.6 und 4.5 während 3 Monaten
I Präparat aus einer chemischen Fabrik	6.0^3	bis zu 5.0^5 in 5 Tagen	von 5.0^5—4.2^8 in 2 Monaten	4.2 und 4.0^8 während 2 Monaten; 4.0 nach 1 Jahr
II Frisch bereitet, ausgepreſst zwischen Filtrierpapier	5.4^8	bis zu 4.4 in 12 Tagen	von 4.4—4.2 in 2 Monaten	4.2 und 4.1 während 2 Monaten
III Frisch bereitet, ausgefroren und ausgepreſst zwischen Filtrierpapier	7.4	bis zu 4.8 in 1 Monat	—	—
I 16 Jahre alt	1.7	—	—	1.6 und 1.5
V 7 Jahre unter Wasser	±33.0	bis zu 1.6^4 in 4 Tagen	—	1.6 und 1.5

* Unregelmäſsig, weil bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der Luft wieder Wasserdampf absorbiert wird.

Vom 2.—11. August (1. Periode) verdampft das Wasser mit regelmäſsig abnehmender Geschwindigkeit von 18.6—5.4 H_2O.

In der 2. Periode von 42 Tagen (von der 2. bis zur 7. Woche) wurde der Verlust unregelmäſsig, denn an 9 verschiedenen Tagen überwog die Aufnahme von Wasser aus der Luft den Verlust infolge einer Steigung des Feuchtigkeitgehaltes der Luft an diesen Tagen. Indessen fiel der Gehalt bis 4.64^8 H_2O.

In der 3. Periode von der 7. Woche bis zur 31. Woche (der Versuch wird fortgesetzt) wurde mit jedem Steigen des Hygrometers

eine Zunahme des Gehaltes, mit jedem Fallen des Hygrometers eine Abnahme des Gehaltes, beim Stillstand des Hygrometers ein Stillstand des Gehaltes beobachtet.[1] In den ersten 55 Tagen dieser Periode war:

der höchste Gehalt . . . 4.65[8], beim Hygrometerstand 86°,
der niedrigste Gehalt . . 4.58[0], „ „ 69°,
indem der Hygrometerstand im Mittel[2] betrug . . . . 78[2].

Die Zusammensetzung des Gels war nach 55 Tagen scheinbar konstant geblieben, denn zufälligerweise war die Summe der Verluste an 26 Tagen (0.24[4] H_2O) der Summe der Zunnahme an 27 Tagen (0.21[2] H_2O) fast gleich. Da jedoch in den folgenden 19 Tagen der niedrigste Gehalt 4.54[4] betrug bei 70°, und in den darauffolgenden 35 und 57 Tagen:

	35 Tage	57 Tage
der höchste Gehalt war	4.57[2] bei 82°,	4.50[6] bei 78°
der niedrigste „ „	4.45[8] bei 65°,	4.28[1] bei 55°

so fand doch noch eine fortwährende kleine Abnahme statt, die den wiederholten, kleinen Abnahmen der Luftfeuchtigkeiten, wenigstens gröfstenteils, zuzuschreiben sind. Denn nach jeder dadurch erfolgten Erniedrigung des Gehaltes stellt eine Steigung der Luftfeuchtigkeit den früheren Wassergehalt nicht wieder her. Dies entspricht daran, dafs die Kurve *A* nicht umkehrbar ist.

Um den Einflufs von höheren Dampfspannungen kennen zu lernen, wurde der Gel der Wiederwässerung ausgesetzt. Sein Gehalt war 4.55[4] bei ± 9 mm und wurde:

---

[1] Zum Beispiel:

		Hygrometer (Klinkerf.)	Gehalt Mol. H_2O
4 Tage	2.— 5. Jan.	80° konst.	4.55[4] konst.
2 „	10.—11. „	82° „	4.56[4] „
2 „	23.—24. „	76° „	4.50[5] „
1 Tag	25. „	68	4.47[9]
1 „	27. „	62	4.47[0]
1 „	30. „	68	4.47[9]

[2] Erhalten durch Teilung der Tagezahl in die Summe der täglich beobachteten Hygrometeranzeigungen. Dieser Mittelwert ist also nicht genau, jedoch für den Zweck brauchbar.

bei 10 mm . . 4.59^7 Mol. H_2O,
„ 10^7 mm . . 4.63^5 „ „
„ 11^6 mm . . 4.72^4 „ „
„ 12^2 mm . . 4.83 „ „

Da nun der Feuchtigkeitsgrad der Zimmerluft wohl nie über 10^7 mm steigt, so könnte also der Wassergehalt des Gels nach Erreichung des Gehaltes von 4.55 H_2O bei $\pm$ 9 mm nie über 4.63 steigen. Nachher, als der Gehalt allmählich auf 4.45 H_2O gefallen war, konnte eine gleiche Steigung der Feuchtigkeit den Gehalt nicht mehr erhöhen auf $\pm$ 4.63 H_2O, sondern nur auf $\pm$ 4.53 u. s. w.

Senkt sich der Feuchtigkeitsgrad auf 70—60° (Hygrom. Klinkerf.), welcher ungefähr einer Dampfspannung von 8^5—7^5 mm entspricht, und bleibt derselbe lange genug erhalten, dann kann der Gel noch abnehmen zu einem Gehalt von 4.2 bis 4H_2O, denn ich erhielt:

für IV frisch (Nr. 7) bei 7.2 mm . . . 4.44 H_2O,
welche Menge in 2 Monaten abnahm bis 3.96 „
und dann $3^1/_2$ Mon. fast konstant blieb,
denn er verlor nicht mehr als . . . 0.07 „

Hat der Gehalt abgenommen bis zu 4.0, dann wird er bei Steigung der Feuchtigkeit z. B. bis zu 10 mm Dampfspannung nur bis zu $\pm$ 4.0^5 steigen.

Da nun der mittlere Feuchtigkeitsgehalt in dieser Zeit wenig variierte (76°, 78°.2, 76.4°, 77^2), nicht höher stieg als 83°, nicht niedriger als 66° in der 2. Periode und 65° in der 3. (I, II, III), so ist es begreiflich, dafs die Differenzen des Gehaltes nicht mehr als 0.2H_2O betrugen. In der 3. Periode IV jedoch war zuletzt der niedrigste Stand 55°, der Stand im Mittel 68. Da fiel der Gehalt noch $0.17^7 H_2O$. Der Gel hatte noch nicht den Gleichgewichtsgehalt erreicht, der dem niedrigsten Feuchtigkeitsgrad der Luft entspricht, welcher er ausgesetzt gewesen ist. Dazu müfste er offenbar längere Zeit unter dieser Spannung verbleiben. Ein Gehalt von $\pm$ 4.0 H_2O ist also eine sehr wahrscheinliche Grenze der Zusammensetzung, die nach einigen Monaten an der Luft erreicht wird und sich mit kleinen Variationen lange erhalten kann. Wenn jedoch das Hygrometer unter 60° sinkt und lange darauf verbleibt, dann mufs der Gehalt auch unter 4H_2O sinken.

Spring teilt nicht mit, wie er seine Versuchssubstanz (43 g) aufbewahrt hat. Die meinige betrug 2.75 g und war in einer dünnen Schicht auf einem Uhrglas ausgebreitet. Nach 72 Tagen fand Spring seine Substanz konstant, der Zusammensetzung Fe_2O_3, 3.97 H_2O

entsprechend. Nach 5 Monaten fand er an einem Tage Fe_2O_3, $4.02H_2O$.

Wahrscheinlich hat SPRING die Masse nicht in einer dünnen Schicht der Luft ausgesetzt, und hat der Feuchtigkeitsgehalt der Luft keine grofsen Schwankungen erfahren. Und so ist es begreiflich, dafs er nach 5 Monaten keine Gewichtsänderung konstatierte.

IX. Einflufs der Temperatur.

Auch bei Temperaturen über 15° zeigt der Hydrogel von Fe_2O_3 alle Eigenschaften einer amorphen Substanz. 1. Er stellt sich bei jeder Temperatur ins Gleichgewicht mit der Dampfphase, wie ich früher bestimmt habe für 3 Temperaturen, 52°, 100°, 150°, und 3 Dampfspannungen (gesättigt — an der Luft — im trockenen Raum) bei der Probesubstanz I 6 Jahre.[1] 2. Er verliert kontinuierlich Wasser bei einer kontinuierlichen Erhöhung der Temperatur.[2] 3. Die Abnahme des Wassergehaltes bei konstanter Temperatur findet mit abnehmender Geschwindigkeit statt, so dafs mehrere Stunden nötig sind, um sich einem Grenzwert[3] anzunähern. 4. Die Erhitzung bringt eine bleibende Modifikation im Gel hervor, wodurch das Absorptionsvermögen abgeschwächt wird; denn je nach dem der Gel länger bei derselben Temperatur oder höher erhitzt ist, um so weniger Wasser absorbiert er nachher und hält es bei abnehmender Dampfspannung schwächer zurück (siehe die Tabelle XVII auf Seite 145 der III. Abhandlung). 5. Bei Glühhitze wird das Absorptionsvermögen ganz aufgehoben.

Auch bei der Erhitzung kommt ans Licht, dafs die verschiedenen Gels einen verschiedenen Molekularbau besitzen müssen, weil eine gleiche Erhöhung der Temperatur eine verschiedene Wirkung auf

[1] Siehe *Recueil* 7, 111.

Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3.

Temp.	Unter ges. Dampfsp.	In der Zimmerluft	Im trockenen Raum
15°	± 3.6	—	1.12 (nach 2 Tagen) 1.05 (nach 9 Tagen)
52°	2.5 (nach 25 Stunden)	—	0.95 (nach 10 Stunden)
100°	1.15 (nach 7 Stunden)	0.81 (nach 3 Stunden)	0.45 (nach 5 Stunden)
150°	—	0.49 (nach 2 Stunden)	0.42 (nach 2 Stunden)

[2] Siehe *Z. anorg. Chem.* 18, 144, III. Abhandlung, Tabelle XVI, wo der Gehalt bei 7 Temperaturen jedesmal nach ± 3 Stunden Erhitzung angegeben ist.

[3] Siehe *Recueil* 7, die Tabelle oben auf S. 112 und 113.

e Konsistenz und die Farbe hat. So erhält nach der Glühhitze
ır Gel IV (frisch) eine dunkle, rotbraune Farbe, um so dunkler,
nachdem er vorher weiter entwässert ist (bei 15°). Nach Ent-
ässerung bis 0° erhält er eine noch dunklere Farbe. Beim Fein-
ıiben wird die Farbe heller; er zeigt sich dabei sehr hart. Jedoch
st er sich in kalter, starker Salzsäure etwas leichter, als die
folgenden Gels.

V 7 Jahre unter Wasser hat eine rote Farbe, bildet zusammen-
ıftende Stücken mit glatter Oberfläche und läfst sich viel leichter
inreiben, als IV (frisch). Die Farbe wird dabei orangerot.

I 16 Jahre hat eine schöne rote Farbe mit einem Stich ins
armosinrote, ist sehr fein verteilt und sanft; er bietet beim Reiben
ı Mörser keinen Widerstand.

X. Chemisches Hydrat von Fe_2O_3, krystallinisch.

Ich verweise darauf, dafs ich mit Herrn E. Klobbie[1] ausführ-
:h mitgeteilt habe, wie damals noch kein Übergang des Hydrogels
ein chemisches Hydrat (mit 1, 2, 3 oder mehr Mol. H_2O) be-
achtet war, jedoch dafs es uns gelungen ist, aus den hexagonalen
:ystallen von Natriumferrit ($Na_2O.Fe_2O_3$), durch Einwirkung von
asser bei gewöhnlicher Temperatur, eine Umsetzung in ein Mono-
drat zu erhalten, welches:

1. Wasserdampf nicht absorbiert (nicht hygroskopisch);

2. bis $\pm 60^0$ seine Zusammensetzung erhält; bei 100^0 hat es
ch kein $^1/_{10}$ Mol. Wasser abgegeben;

3. krystallinisch ist. Die Krystalle haben ihre Durchsichtigkeit
d ihr Polarisationsvermögen erhalten.

Es hat also eine krystallinische Beschaffenheit und ist zwischen
wissen Temperaturgrenzen unabhängig von der Dampfspannung
r Gasphase und von der Temperatur.

Ich mache hier aufmerksam darauf, dafs, weil die Ersetzung
rch Wasser nur langsam stattfindet und die Krystalle dabei stets
rchsichtig und polarisierend bleiben, wahrscheinlich hier ein Fall
n Mischkrystallen vorliegt; nämlich von $Fe_2O_3Na_2O$ mit $Fe_2O_3.H_2O$.
e Ersetzung geht mit abnehmender Geschwindigkeit, und es hält
ıwer, das letzte $^1/_{10}$ des Moleküls Na_2O durch H_2O gänzlich zu
bstituieren, so dafs der Krystall reines $Fe_2O_3H_2O$ geworden ist.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* (1892) 46, 497.

Der in der Natur vorkommende krystallinische Göthit ist ein chemisches Monohydrat, das bis zu ± 280 unabhängig von der Temperatur und der Gasphase ist.[1]

XI. Zusammenfassung.

Die Isotherme bei 15° der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung des Hydrogels von Fe_2O_3, aus einer verdünnten Ferrilösung durch Ammoniak abgeschieden, ist bestimmt worden, sowohl 1. vom frisch bereiteten, als 2. vom lufttrockenen und viele Jahre alt gewordenen, und 3. vom lange unter Wasser verbliebenem Hydrogel.

Diese Isothermen sind denen der Kieselsäure und des Kupferoxyds ähnlich.

Der Hydrogel zeigt die Eigenschaften der amorphen, speziell der kolloïdalen Substanzen; er bildet kein chemisches Hydrat, sondern sein Wassergehalt ist kontinuierlich abhängig 1. von dem Molekularbau, den er bei der Bereitung erhalten hat, und den Modifikationen, die er bei der Entwässerung, oder durch die Zeit, durch die Einwirkung von Wasser, durch Erhitzung u. s. w., erlitten hat, 2. von der Konzentration der Gasphase, 3. von der Temperatur.

Die Erscheinungen einer Hysteresis bei der Wieder- und Wieder-ent-wässerung und das Entstehen von Hohlräumen, die Gase verdichten, sind beobachtet wie früher bei der Kieselsäure.

Es hat sich wieder herausgestellt, daſs in einer amorphen (kolloïdalen) Substanz keine Ruhe herrscht, sondern daſs eine fortwährende Änderung im physikalischen Molekular-Zustande und demzufolge auch in der Zusammensetzung stattfindet. Diese Änderung ist eine sehr langsame bei der gewöhnlichen Temperatur, und wird bei Zunahme der Temperatur beschleunigt.

Wenn ein Gehalt von genau $4H_2O$ beim Liegen an der Luft, oder wenn sonst eine einfache Zahl von Wassermolekülen, wie bei einem chemischen Hydrat, beobachtet ist, so ist diese Zahl nur eine zufällige.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* (1892) **46**, 521—522.

Leiden, Anorganisches Laboratorium der Universität, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1899.

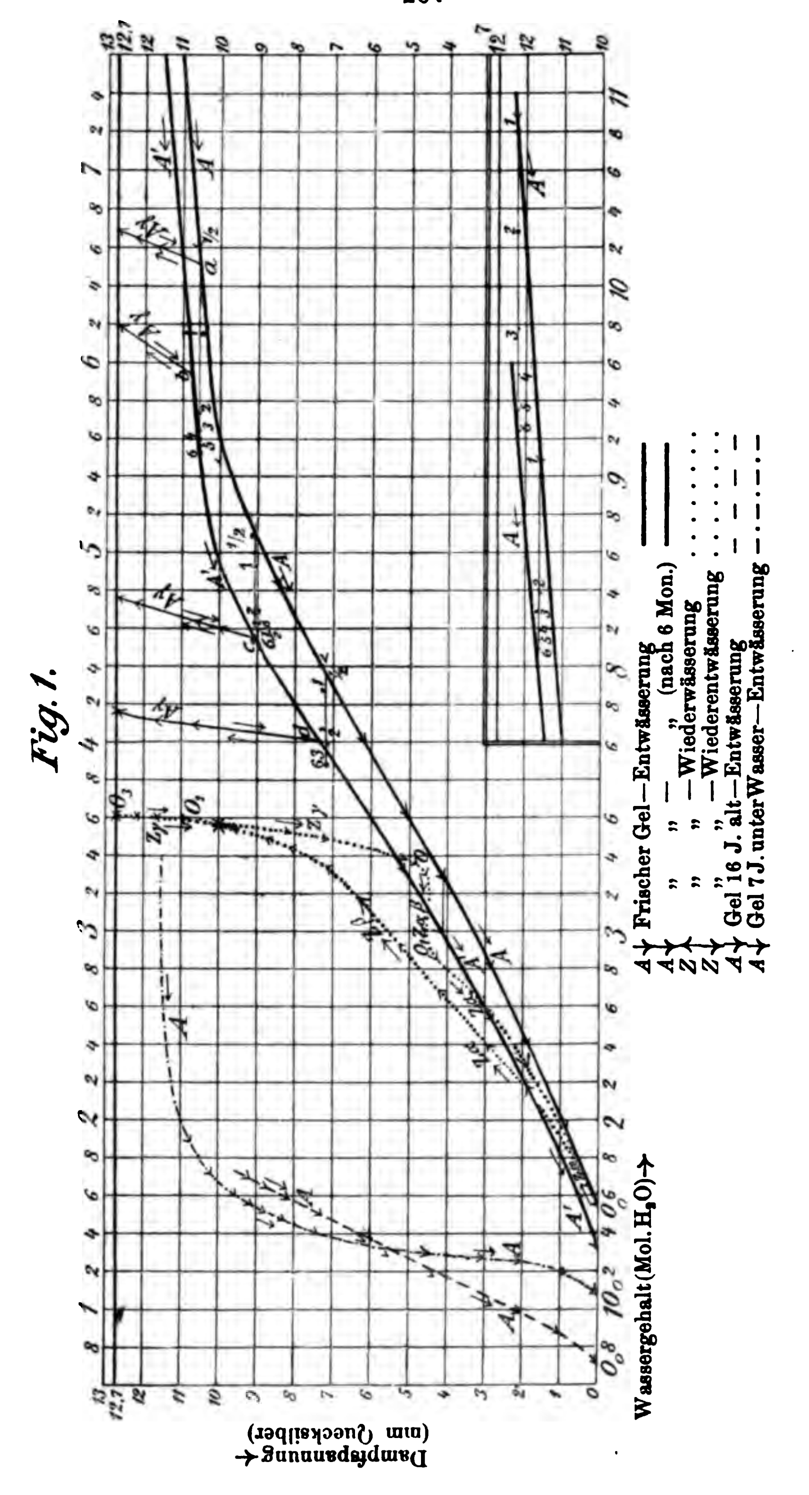
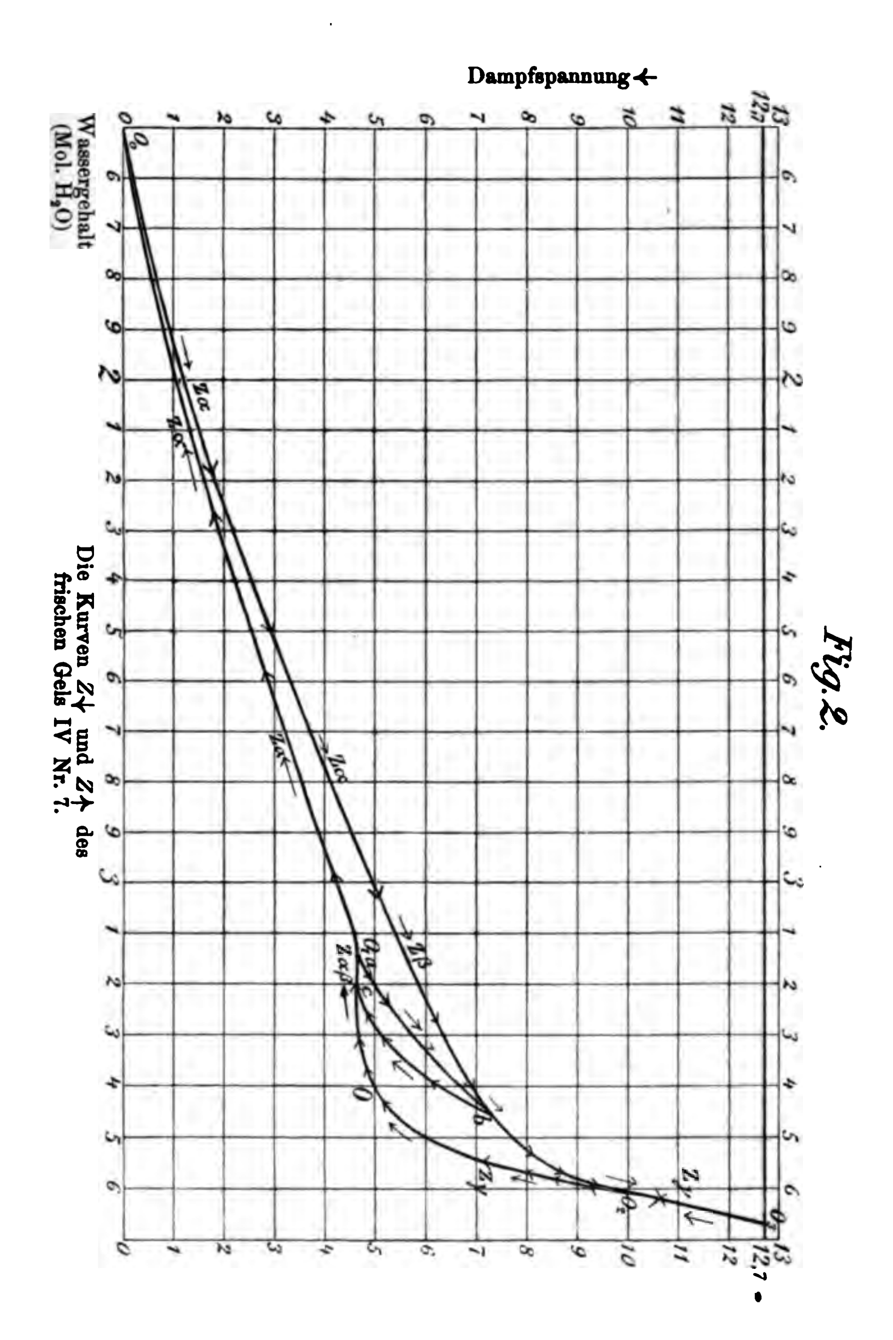
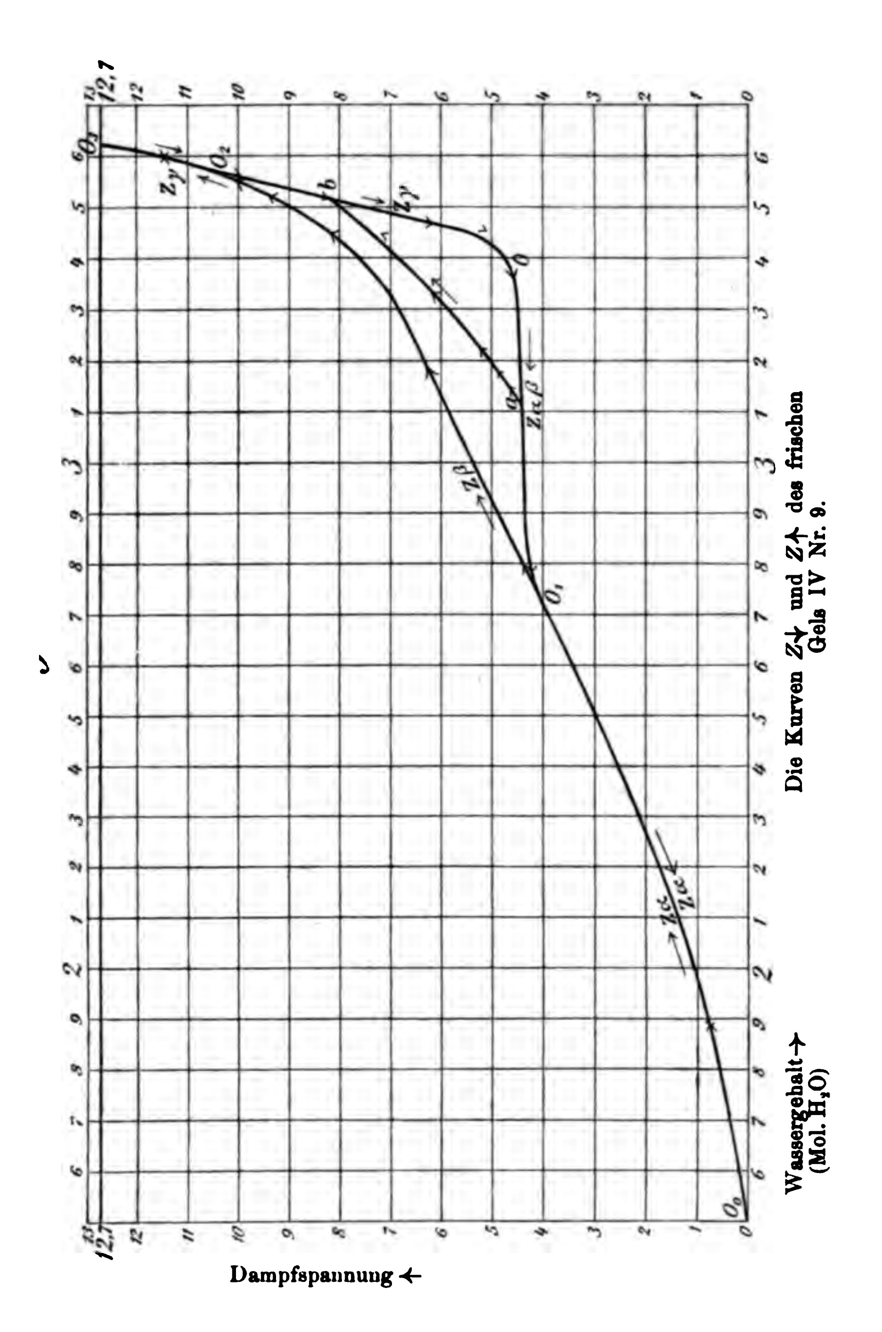

Dampfspannung →
(mm Quecksilber)
Wassergehalt (Mol. H_2O) →
A Frischer Gel—Entwässerung
A " " (nach 6 Mon.)
Z " " —Wiederwässerung
Z " " —Wiederentwässerung
A Gel 16 J. alt—Entwässerung
A Gel 7 J. unter Wasser—Entwässerung

Fig. 1.



Die Kurven Z↓ und Z↑ des frischen Gels IV Nr. 7.



Die Kurven Z↓ und Z↑ des frischen Gels IV Nr. 9.

Tabelle I.

Wasserverlust des Gels IV (frisch) Nr. 3 unter 10.6 mm Dampfspannung

Bei diesem Versuch war 1 mg = ungefähr 0.01 Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3.

Täglicher Verlust in mg		Wöchentl. Verlust in mg		mg täglich
1. Woche	251	4. Woche	$10^4 = 4\times$	2.6
	236		$6^2 = 3\times$	2.0^7
	200	Zusammen	$16^6 = 7\times$	2.3^7
	197	5. Woche	$2^8 = 2\times$	1.4
	174		$8^8 = 5\times$	1.7^6
	142	Zusammen	$11^6 = 7\times$	1.6^7
	84			
2. Woche	72	6. bis 13. Woche	$12^6 = 7\times$	1.8
	38		$5^6 = 7\times$	0.8
	25		$4^2 = 7\times$	0.6
	13		$4^9 = 7\times$	0.7
	12		$4^4 = 7\times$	0.6^3
	9		$1^6 = 7\times$	0.2^3
	7		$2^4 = 7\times$	0.3^4
			$0^6 = 7\times$	0.08^6
3. Woche	5^4			
	5^2			
	4^4			
	3^4			
	7^8 (3 Tage)			

Halbmonatl. Verlust in mg		mg täglich	Monatlicher Verlust in mg		mg täglich
14. und 15. Woche	$2.0^8 = 14\times$	0.1^5	16.—19. Woche	$1.1 = 28\times$	0.04
			20.—23. „	$2.3 = 28\times$	0.08
			24.—27. „	$1.4 = 28\times$	0.05
			28.—32. „	$2.2 = 35\times$	0.06

Diese letzten monatlichen Verluste sind in Wirklichkeit geringer, denn sie müssen zum Teil einem Verluste bei der Wägung zugeschrieben werden, weil die Dampfspannung der Luft dabei etwas geringer war als 10.6 mm.

In die Zimmerluft gestellt.

Das Zimmer lag nach Norden.

Bei diesem Versuche entsprachen 100 mg 1 Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3.

	Zahl der Tage	Wasserverlust Mol. H_2O	Wasseraufnahme Mol. H_2O	Stillstand Tage	Wassergehalt Mol. H_2O		Stand des Hygrometers			Temperaturwechsel zwischen
					höchster	niedrigster	höchster	niedrigster	im Mittel	
2. August					18.6					18^{0}
1. Periode 2.—11. Aug.	9	Kontinuierl. abnehmend	Null		18.6—5.4^{0}		80	79	79.8	18^{0}—16^{0}
12. August	1	Null		1	5.4^{0}				80	17^{0}
2. Periode 12. Aug. bis 24. September	42	Unregelmäſsig An 32 Tagen zusammen −0.94	Unregelmäſsig An 9 Tagen zusammen +0.19	1	24. September 4.64^{8}		83	66	76	22^{0}—17^{0}
3. Periode I 24 Sept. bis 18. November	55	An 26 Tagen zusammen -0.24^{4}	An 27 Tagen zusammen +0.212	2	4.65^{8}	4.58^{0}	86	69	78^{2}	16^{0}—11^{0}
3. Periode II 18. Nov. bis 7. Dezember	19	An 11 Tagen zusammen -0.17^{7}	An 6 Tagen zusammen $+0.11^{6}$	2	4.60^{6}	4.54^{4}	80	70	76^{4}	13—$10^{1}/_{2}{}^{0}$
7.—20. Dez.		Bei höheren Dampfspannungen, 10^{6}, 11^{6}, 12^{2}, 12^{7} mm ausgesetzt. Am 21. Dezember wieder an die Luft gestellt.								$12^{1}/_{2}$—12^{0}
3. Periode III 20. Dezember bis 24. Januar	35	An 14 Tagen zusammen -0.12^{4}	An 11 Tagen zusammen $+0.09^{6}$	10	4.57^{2}	4.45^{8}	82	65	77^{2}	12^{0}—$6^{1}/_{2}{}^{0}$
3. Periode IV 24. Januar bis 22. März	57	An 33 Tagen zusammen -0.48^{1}	An 16 Tagen zusammen +0.16	8	4.50^{8}	4.28^{1}	78	55	68	12^{0}—7^{0}

Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Borsäure.

Von

LOUIS CLEVELAND JONES.[1]

Wenn Borsäure und Mannit in Lösung miteinander gemischt werden, so entsteht eine eigentümliche Verbindung von stark sauren Eigenschaften. Diese Verbindung zersetzt Karbonate und ihr saurer Geschmack — der dem der Citronensäure vergleichbar ist — ist viel stärker als der Geschmack von Borsäure allein. MAGNANINI[2] hat gefunden, daſs das Produkt solcher gemischten Lösungen von Borsäure und Mannit gröſsere elektrische Leitfähigkeit und einen niedrigeren Gefrierpunkt zeigt, als eine ähnliche molekulare Lösung von den beiden Substanzen allein. Auch andere mehrwertige Alkohole und einige organische Säuren zeigen diese merkwürdige Eigenschaft, sich — unter Erhöhung der sauren Eigenschaften der Lösung[3] — mit Borsäure chemisch zu vereinigen; doch alle in einem geringeren Maſse als Mannit. Diese Reaktion zwischen Borsäure und mehrwertigen Alkoholen haben THOMSON,[4] BARTHE[5] und JÖRGENSEN[6] benutzt, um Methoden für die volumetrische Bestimmung der Borsäure auszuarbeiten. Glycerin wurde in dieser Weise angewandt, indem es mit Borsäure eine Verbindung bildet, die hinreichend sauer ist, um bei Anwendung eines empfindlichen Indikators eine saure Reaktion zu geben und die Titration mit Alkali zu ermöglichen. HÖNIG und SPITZ[7] zeigten, daſs bei der Methode von JÖR-

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] *Gazz. Chim.* 20, 428—440 und 21, 134—145.

[3] KLEIN, *Journ. Pharm. Chim.* 4, 28; LAMBERT, *Compt. rend.* 108, 1016 bis 1017.

[4] *Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 432.

[5] *Journ. Pharm. Chim.* 29, 163.

[6] *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 549.

[7] *Zeitschr. angew. Chem.* 1896, 549.

GENSEN eine sehr große Glycerinmenge angewendet werden muſs, um zu verhindern, daſs die Lösung mit Phenolphtaleïn alkalische Reaktion zeigt, bevor alle Borsäure nach der folgenden Gleichung neutralisiert ist: $2NaOH + B_2O_3 = 2NaOBO + H_2O$. Ferner zeigten sie, daſs die Lösung bei Gegenwart von Karbonaten gekocht werden muſs, um die Bikarbonate zu zerstören, wobei das Entweichen von Borsäure durch die Anwendung eines Rückfluſskühlers verhindert werden kann, und daſs Kieselsäure nach der BERZELIUS'schen Methode entfernt werden muſs. Hierauf muſs die Lösung unter Anwendung von Methylorange neutralisiert werden, bevor mit der Titration der Borsäure begonnen werden kann.

VADAM[1] verwendet bei der Bestimmung der Borsäure in Butter Mannit, welches nach seinen Erfahrungen mit Lakmus einen schärferen Farbenumschlag giebt als Glycerin. Nach diesem Verfahren wird zunächst die zu analysierende Borsäurelösung unter Anwendung von Lakmus mit Natriumhydroxyd neutralisiert; dann wird Mannit (1—2 g) hinzugefügt, wodurch wieder eine saure Reaktion infolge der Vereinigung mit der in Lösung befindlichen freien Borsäure entsteht, und schlieſslich wird bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumhydroxyd titriert.

Keine der genannten Glycerinmethoden giebt nach meiner Erfahrung Resultate, die mehr als annähernd stimmen. Die schwach sauren Eigenschaften der Borsäure, die Einwirkung der Kohlensäure (die nur schwer zu entfernen ist) auf alle organischen Indikatoren, die hinreichend empfindlich sind, um bei der Borsäure angewendet werden zu können, schlieſslich die Schwierigkeit, eine karbonatfreie Normalalkalilösung zu beschaffen, zusammen mit den Verlusten, die bei Gegenwart von Kieselsäure eintreten und dem Mangel einer passenden Methode, die letztere zu entfernen, alle diese Umstände haben bisher die Ausarbeitung einer exakten titrimetrischen Borsäurebestimmungsmethode verhindert, so daſs für eine genaue Trennung und Bestimmung dieses Körpers nur die Methode von GOOCH[2] existierte, bei welcher die Borsäure abdestilliert und mit Calciumoxyd gewogen wurde; dies Verfahren aber ist sehr langwierig und erfordert viel Sorgfalt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit aus

[1] *Journ. Pharm. Chim.* [6] 8, 109—111.

[2] *Amer. Chem. Journ.* 9, 23—33; MOISSAN, *Compt. rend.* 116, 1087; KRAUT, *Zeitschr. anal. Chem.* 36, 165; MONTEMARTINI, *Gazz. Chim. Ital.* 28, 1, 344.

diesem Laboratorium[1] ist zum Auffangen der Borsäure an Stelle des Calciumoxyds Natriumwolframat empfohlen worden. Der ganze Prozefs ist jedoch einer der diffizilsten in der ganzen analytischen Chemie und aus diesem Grunde war eine einfache, schnell ausführbare und zu gleicher Zeit genaue Methode zur Bestimmung der Borsäure sehr wünschenswert. Der erste Schritt zur Auffindung einer derartigen Methode mufste darin bestehen, dafs man eine einfache Herstellungsweise und genaue Titerstellung der zur Titration der Borsäurelösung benutzten Normalalkalilösung vermittelte. Diese Bedingungen sind leicht zu erreichen durch die Anwendung des von Küster[2] vorgeschlagenen Verfahrens. Dieser Chemiker fand bei einer ausgedehnten Untersuchung über die analytischen Methoden zur titrimetrischen Bestimmung von Alkali und Alkalikarbonat in Lösung, dafs sowohl Phenolphtaleïn als auch Methylorange merklich empfindlich gegen Kohlensäure sind, dafs jedoch nach der Entfernung dieses Körpers durch Fällung mit Baryumchlorid nach der Methode von Winkler[3] das zurückbleibende freie Alkali mit grofser Genauigkeit unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure titriert werden kann.

Wenn die Schwierigkeit, die durch die Gegenwart der Kohlensäure verursacht wird, überwunden werden kann, und wenn die Acidität der Borsäure sich so steigern läfst, dafs man bei Anwendung eines hinreichend empfindlichen Indikators genau den Neutralitätspunkt mit kaustischem Alkali erreichen kann, wenn aufserdem die stärkere Säure an das Alkali gebunden werden kann, während die Borsäure allein frei bleibt, so ist es ohne weiteres klar, dafs eine volumetrische Bestimmung der Borsäure möglich ist. Versuche haben nun gezeigt, dafs durch Baryumchlorid die Kohlensäure entfernt werden kann, und dafs aus Mannit und Borsäure eine gegen Phenolphtaleïn stark saure Verbindung entsteht.

Um die Borsäure allein in freiem Zustande zu erhalten, sind viele Versuche gemacht worden. Gladding,[4] Thaddeeff[5] und Rosenbladt[6] isolierten die Borsäure durch Destillation mit Methylalkohol und einer nicht flüchtigen Säure. Es wurden verschiedene Indi-

[1] Gooch und Jones, *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] 7, 34.
[2] *Z. anorg. Chem.* **13**, 124—150.
[3] „Mafsanalyse“.
[4] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **4**, 568.
[5] *Zeitschr. anal. Chem.* **34**, 9, 568.
[6] *Zeitschr. anal. Chem.* **24**, 18.

katoren, die theoretisch mit Borsäure nicht reagieren sollten, angewandt, um die Neutralisation der stärkeren Säure anzuzeigen. Hönig und Spitz[1] und Thomson[2] benutzen Methylorange, Morse und Burton[3] Tropaeolin o, während Vadam[4] Lakmus anwendete. Alle diese Indikatoren aber erwiesen sich bei der Untersuchung als mehr oder weniger empfindlich gegen eine Lösung von Borsäure. Dagegen habe ich in der wohlkannten Reaktion, nach welcher eine stärkere Säure regelmäfsig aus einem Gemisch von Jodid und Jodat Jod frei macht, eine Lösung dieser Schwierigkeit gefunden. Wenn Jodid und Jodat im Überschufs vorhanden sind, so wird die ganze vorhandene freie Säure neutralisiert und die entsprechende Menge von Jod frei gemacht und zwar nach der folgenden Gleichung: $5KJ + KJO_3 + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 3J_2$. Dieses freie Jod kann durch Natriumthiosulfat entfernt werden und man erhält so eine vollkommen neutrale Lösung, weil nur neutrale Salze, Jodid, Jodat und Tetrathionat vorhanden sind. P. Georgevic's[5] und Furry's[6] Nachweis, dafs eine mäfsige Menge von Borsäure in Lösung nicht die geringste Einwirkung auf ein Gemisch von Jodid und Jodat ausübt, wurde experimentell verifiziert. Wenn diese Säure daher durch eine stärkere Säure in Freiheit gesetzt wird, und das freie Jod durch Thiosulfat zerstört wird, so bleibt sie frei in der Lösung und kann auf eine beliebige Weise titriert werden.

Indem wir dem durch die oben beschriebenen Reaktionen angedeuteten Weg folgten, gelang es uns, eine volumetrische Methode für die Bestimmung der Borsäure aufzufinden. Für die Ausführung der Untersuchungen wurde zunächst eine Borsäurelösung von bekanntem Gehalt hergestellt, indem ungefähr 8 g sorgfältig abgezogenes, wasserfreies Bortrioxyd in 1 Liter Wasser gelöst wurde. Dieses Oxyd war aus einem oft umkrystallisierten Borsäurepräparat durch andauerndes Schmelzen auf dem Gebläse hergestellt. Eine ungefähr 5-norm. Natriumhydratlösung wurde aus dem gewöhnlichen Natriumhydrat des Laboratoriums bereitet. Das in Lösung vorhandene freie Alkali wurde nach dem von Küster empfohlenen

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **18**, 549.
[2] *Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 432.
[3] *Amer. Chem. Journ.* **10**, 154.
[4] *Journ. Pharm. Chim.* [6] **8**, 109—111.
[5] *Journ. pr. Chem.* **38**, 118.
[6] *Amer. Chem. Journ.* **6**, 341.

WINKLER'schen Verfahren bestimmt, und zwar unter Anwendung von Salzsäure, deren Titer mit Silbernitrat bestimmt war.

Die Methode zur Bestimmung der Borsäure, welche schliefslich festgestellt wurde, ist folgende: Die Lösung wird durch Salzsäure unter Anwendung von Lakmus, deutlich sauer gemacht, worauf 5 ccm einer 10 % igen Baryumchloridlösung hinzugefügt wurden. In einem besonderen Gefäfs wird sodann soviel eines Gemisches von Kaliumjodat und -jodid mit Stärke gemischt, dafs das ausscheidbare Jod mindestens der Menge der freien Säure äquivalent ist; das Jod, welches aus diesem Gemisch im allgemeinen ausgeschieden wird, wird durch eine verdünnte Thiosulfatlösung gerade entfärbt.

Zu der jetzt neutralen Lösung von Jodid und Jodat wird ein Tropfen der zu analysierenden Lösung mit einem Glasstabe hinzugesetzt. Ensteht eine Blaufärbung, so ist die Lösung salzsauer und alle Borsäure ist im freiem Zustande in derselben enthalten. Die anzuwendende Menge von Jodid und Jodat hängt von der Acidität der borsäurehaltigen Lösung ab. Gewöhnlich genügten 10 ccm einer 25 % igen Jodidlösung und ebensoviel einer gesättigten Jodatlösung. Irgend welche gröfseren Mengen von Salzsäure sollten vor dem Zusatz der Jodsalze durch Natriumhydroxyd neutralysiert werden. Nachdem das stärkehaltige Jodid-Jodatgemisch zur Borsäurelösung hinzugefügt ist, wird das ausgeschiedene Jod sorgfältig mit Thiosulfat entfärbt. Ein mäfsiger Überschufs von Thiosulfat scheint nicht schädlich zu sein, doch wird in praxi die Jodstärkefarbe am besten deutlich entfärbt, und dann kein weiteres Thiosulfat zugesetzt. Karbonate verhindern einen deutlichen Umschlag der Jodstärkefarbe durch Thiosulfat; aus diesem Grunde soll der Zusatz des Baryumchlorids (5 ccm) vorher erfolgen. Die Mischung von Jodid und Jodat darf erst zu der zu analysierenden Lösung hinzugefügt werden, nachdem dieselbe angesäuert ist, und zwar deswegen, weil bei dem umgekehrten Verfahren in dem Momente, wo der neutrale Punkt bald erreicht ist, bei Zusatz von Säure eine lokale Ausfällung von Jod erfolgt, und die geringe Menge des noch unzersetzten Natriumborats die entstandene Färbung noch nicht wieder aufhebt, so dafs der Neutralitätspunkt, der vor der Titration der Borsäure erreicht sein mufs, nicht deutlich hervortritt.

Nach der Zerstörung des freien Jods durch Thiosulfat ist die Lösung farblos und enthält nur Stärke, neutrale Chloride, Kaliumtetrathionat, Jodid und Jodat, sowie die gesamte Borsäuremenge im freien Zustande. Das Karbonat tritt nicht in Reaktion, weil es

m unlöslichen Zustande als Baryumkarbonat vorhanden ist. Nunnehr fügt man einige Tropfen des Indikators Phenolphtalin hinzu ınd läfst solange Alkalilauge hinzufliefsen, bis starke Rotfärbung orhanden ist. Durch Zusatz einer kleinen Menge von Mannit wird ie Färbung des Phenolphtaleïns aufgehoben und man läfst nun 'ieder Alkali bis zur schwachen Rotfärbung einfliefsen, solange, is beim weiteren Zusatz von Mannit die Färbung stehen bleibt; ann wird abgelesen. Für jede Bestimmung sind etwa 1—2 g Mannit ɔtwendig. Die Bor-Mannitverbindung ist eine hinreichend starke äure, um reichlich Jod freizumachen; doch scheint diese Reaktion ır langsam vor sich zu gehen, denn nach 6 Stunden waren erst 5 % der theoretischen Jodmenge (B_2O_3 wurde als zweibasische ure betrachtet) ausgeschieden. Die Verbindung von Borsäure ıd Mannit setzt in Gegenwart von Jodid und Jodat unmittelbar ır die Hälfte der Jodmenge in Freiheit, welche entstehen müfste ıter der Annahme, dafs B_2O_3 als zweiwertige Säure resp. in der ɔrm von Metaborsäure HO.BO wirkt. Wenn kein Mannit vorhanden ., so giebt Phenolphtaleïn schon alkalische Reaktion, wenn erst die ilfte des zur Bildung von Natriummetaborats NaO.BO notwendigen kalis zugesetzt ist. Dementsprechend wird bei Mannitzusatz eine ıdausscheidung überhaupt nicht stattfinden, wenn bereits die eine ilfte der freien Borsäure durch Alkali neutralisiert ist und der əst des Alkalis unmittelbar bis zur völligen Neutralisation hinzufügt wird. Der Punkt, bei dem die Gefahr des Auftretens einer ıdfärbung bei Zusatz von Mannit nicht mehr besteht, wird ungefähr ırch die starke alkalische Färbung des Phenolphtaleïns vor dem annitzusatz angezeigt.

Der Zusatz dieses Indikators wäre überhaupt überflüssig, wenn e Bor-Mannitverbindung schnell und regelmäfsig aus einem Gemisch n Jodid und Jodat das Jod in Freiheit setzte. Der Umstand loch, dafs diese Verbindung von Borsäure und Mannit — wie ırch Versuche festgestellt wurde — beim zwölfstündigen Stehen ır 99 % der theoretischen Jodmenge freigemacht, weist dieser Säure Bezug auf ihre Stärke ihren Platz oberhalb der Citronen- und 'einsäure an, wie von Furry[1] nachgewiesen wurde. Mit Phenolıtaleïn dagegen ist die Endreaktion scharf und die geringe Menge ıs in der Alkalilösung vorhandenen Karbonats wird durch das vorındene Baryumchlorid ausgefällt. Die Rechnung mufs daher auf

[1] *Amer. Chem. Journ.* **6**, 341.

das in der Titerlösung vorhandene freie Hydroxyd basiert werden nach der folgenden Gleichung.

$$B_2O_3 + 2NaOH = 2NaO.BO + H_2O.$$

Die besten Resultate und den schärfsten Farbenumschlag erhält man in kalter Lösung bei einem Volumen von unter 50 ccm. Dies stimmt mit den Beobachtungen von MAGNANINI[1] überein, dafs die relative elektrische Leitfähigkeit der Boro-Mannitlösungen mit steigender Verdünnung und Temperatur abnimmt.

Sind Silikate in der Lösung vorhanden, so wird durch die überschüssige Salzsäure Siliciumdioxyd frei gemacht; dies Oxyd beeinflufst aber weder als Hydrat noch als Anhydrid den Umschlag mit Jod oder Phenolphtaleïn; auch bildet es mit Mannit keine Verbindung von saurem Charakter. Ammonsalze stören den Farbenumschlag des Phenolphtaleïns und müssen durch Kochen mit überschüssigem Kalihydrat entfernt werden oder es mufs ein Indikator angewendet werden, den sie nicht beeinflussen.

Um den Einflufs von Fluoriden bei dieser Methode zu prüfen, wurden verschiedene Versuche gemacht, bei denen Fluorwasserstoffsäure (10 ccm von $^1/_{10}$-norm. Säure) in die Lösung, die Natriumsalze, freie Salzsäure und Borsäure enthielt, eingeführt wurde. Später wurde Baryumchlorid zugesetzt und die Bestimmung der Borsäure in der üblichen Weise zu Ende geführt, ohne dafs die Gegenwart der Fluorwasserstoffsäure irgend einen Einflufs auf die Genauigkeit der Resultate ausgeübt hätte.

Tabelle I.

	Nr.	Angewandte B_2O_3-Lösung	Verbrauchte NaOH-Lösung	Angewandtes B_2O_3	Gefundenes B_2O_3	Fehler auf B_2O_3 bezogen
		ccm	ccm	g	g	g
I.	1	21.95	21.02	0.1571	0.1577	+0.0006
	2	20.68	19.65	0.1479	0.1474	−0.0005
	3	20.73	19.63	0.1483	0.1473	−0.0010
II.	4	23.05	23.71	0.1776	0.1777	+0.0001
	5	23.10	23.80	0.1780	0.1783	+0.0003
	6	22.76	23.35	0.1754	0.1750	−0.0004
	7	24.08	24.78	0.1855	0.1857	+0.0002
	8	22.00	22.50	0.1695	0.1686	−0.0009
	9	20.78	21.28	0.1601	0.1595	−0.0006

[1] *Gazz. Chim.* 20, 428 und 21, 134.

Die vorstehende Tabelle enthält die Resultate einer Reihe von Analysen, in denen die Borsäure zuerst in einem Überschufs von Natriumhydroxyd aufgenommen und dann nach der beschriebenen Methode bestimmt wurde.

Die angewendete Lösung von Borsäure enthielt bei I 7.153 g und bei II 7.706 g pro Liter. Die Alkalilösung war ein 0.21427. Normallösung.

Praktische Prüfungen der Methode wurden an Proben von rohem Calciumborat und Colemanit[1] ausgeführt.

Die fein gepulverten Mineralien wurden in Salzsäure gelöst und dann die Analyse in der oben beschriebenen Weise ausgeführt.

Tabelle II.

Analyse von rohem Calciumborat.

Nr.	Angewandtes Calciumborat g	Gefundenes B_2O_3 g	B_2O_3 %
1	0.4016	0.2289	56.99
2	0.4044	0.2302	56.92
3	0.4000	0.2285	57.11

Tabelle III.

Analyse von Colemanit.

Nr.	Angewandtes Mineral g	Gefundenes B_2O_3 g	B_2O_3 %	Im Mittel %
1	0.4034	0.2064	51.15	50.99
2	0.4070	0.2069	50.80	
3	0.6004	0.3054	50.86	
4	0.6006	0.3056	50.89	
5	0.5059	0.2592	51.24	
6	0.5092	0.2592	50.89	

[1] Die Proben wurden mir freundlichst von Herrn Dr. C. A. Crampton in Washington überwiesen, dem ich für seine Liebenswürdigkeit meinen Dank aussprechen möchte.

Eine Borsäurebestimmung nach dieser Methode kann in fünf Minuten ausgeführt werden und die Resultate sind offenbar in den gewöhnlichen Fehlergrenzen genau.

Die im allgemeinen störenden Substanzen (Fluor, Kieselsäure und Kohlensäure) haben bei dieser Methode keinen schädlichen Einfluss auf die Resultate.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1899.

Der Einflufs der Salzsäure ei der Titration mit Natriumthiosulfat, mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der selenigen Säure.

Von

JOHN T. NORTON jr.[1]

Bei der Methode von NORRIS und FAY[2] zur jodometrischen stimmung der selenigen Säure wird von einer direkten, einzig in er Art dastehenden Einwirkung von Natriumthiosulfat auf selenige ure in Gegenwart von Salzsäure Gebrauch gemacht. Diese Methode l ausgezeichnete Resultate ergeben; die ausdrückliche Erklärung Urheber dieser Methode jedoch, dafs die Menge der vorhandenen lzsäure auf das Resultat keinen Einflufs ausübt, vorausgesetzt, s die Titration bei der Temperatur des schmelzenden Eises vorommen wird, ist mit Rücksicht auf die allgemeinen Annahmen er die Einwirkung von Salzsäure auf Thiosulfat so merkwürdig, s hierdurch eine sorgfältige Untersuchung über diesen Punkt geten schien.

PICKERING[3] hat bei seiner Untersuchung über die Reaktion rischen Jod und Natriumthiosulfat gezeigt, dafs mit steigender enge der vorhandenen Salzsäure auch die zur Oxydation des Thiolfats notwendige Jodmenge steigt. Er schreibt diese Erscheinung ner Bildung von Sulfat zu, die augenscheinlich auf vermehrter eaktionsfähigkeit des Jodes beruhren soll; eine rationellere Erärungsweise ist jedoch, dafs — obgleich schliefslich etwas Sulfat bildet wird — das Thiosulfat zunächst in freien Schwefel und

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] *Amer. Chem. Journ.* 18, 703.

[3] *Journ. Chem. Soc.* 37, 135.

schweflige Säure gespalten wird. FINKENER[1] und MOHR[2] erwähnen gleichfalls den zersetzenden Einfluſs freier Säure auf Thiosulfat.

Das Thiosulfat wurde bei den folgenden Versuchen in fast $^1/_{10}$-norm. Lösung, deren Titer durch Einflieſsenlassen in eine nahezu $^1/_{10}$-norm. Lösungen von Jod bestimmt war, verwendet. Der Wirkungswert der letzteren wurde durch Vergleich mit einer aus sorgfältig umsublimierten Arsentrioxyd hergestellten $^1/_{10}$-norm. Lösung festgestellt. Bei den Versuchen der Tabelle I wurden die Lösungen fortwährend umgerührt, und die Temperatur blieb, während des Einflieſsens des Thiosulfates in die saure Lösung zwischen 0° und 5° C. Das Volumen der Lösung, welches beim Beginn der Versuche die in der Tabelle angegebenen Werte hatte, vergröſserte sich während der Operation stark durch das Schmelzen von Eis. Die Titrationen wurden so schnell wie möglich ausgeführt, um eine Ausscheidung von Schwefel zu verhindern, welche warscheinlich eintritt, besonders wenn Säure und Thiosulfat in gröſseren Quantitäten vorhanden sind.

Tabelle I.

Volumen der Flüssigkeit bei Beginn der Titration	Angewandte Menge $Na_2S_2O_3$ (annähernd $^1/_{10}$-norm.)	Verbrauchtes Volum der $^1/_{10}$-norm. Jodlösung: HCl = 0 ccm		= 1 ccm	= 5 ccm	= 10 ccm
ccm	ccm	ccm		ccm	ccm	ccm
100	30	30.25	Mittel = 30.22	30.75	30.76	31.2
200	30	30.22		30.21	30.56	31.4
300	30	30.20		30.22	31.03	30.9
400	30	30.21		30.20	30.20	30.55
500	30	30.20		30.20	30.21	30.55
100	25	25.29	Mittel = 25.27	25.32	25.98	25.70
200	25	25.28		25.34	25.40	25.45
300	25	25.29		25.41	25.38	25.83
400	25	25.27		25.24	25.30	25.63
500	25	25.22		25.23	25.40	25.30
100	20	20.15	Mittel = 20.15	20.17	20.33	20.23
200	20	20.20		20.13	20.27	20.23
300	20	20.21		20.15	20.20	20.17
400	20	20.20		20.10	20.27	20.07
500	20	20.10		20.10	20.17	20.13

[1] *Anal. Chem.* (6. Aufl.) S. 620.

[2] *Titriermethode*, S. 279.

Eine Prüfung der Tabelle zeigt, daſs der Einfluſs der Salzsäure
ıf das Thiosulfat hauptsächlich von der vorhandenen Menge des
tzteren, weiterhin von dem Grad der Verdünnung und von ihrer
genen absoluten Menge abhängt. Wenn z. B. 30 ccm Natrium-
iosulfat verwendet wurden, so ist der Einfluſs von 10 ccm Säure
:i allen vorkommenden Verdünnungen merkbar. Die Wirkung von
ccm Säure ist nur bei einer Verdünnung von 400—500 ccm
ımerkbar; während 1 ccm Säure nur bei einem Volumen von 100 ccm
ıen merklichen Einfluſs ausübt. Benutzt man 25 ccm Thiosulfat,
ist der Einfluſs der Säure weniger ausgesprochen; denn bei einer
ərdünnung auf 500 ccm zeigen 10 ccm Säure keine Wirkung; und
i Anwendung von 20 ccm Thiosulfat kann die Verdünnung mit
ɜmselben Resultat bis auf 100 ccm hinabgehen, sogar wenn mehr
s 10 ccm — event. beträchtlich gröſsere Mengen — vorhanden sind,
e Versuche, die in der Tabelle nicht verzeichnet sind, zeigten.

Die geringen Unregelmäſsigkeiten, die sich gelegentlich in der
ıbelle zeigen, sind zweifellos auf unvermeidliche Differenzen in
ɜzug auf die Dauer der Reaktion zurückzuführen.

Der Einfluſs der Zeit bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat
f Jod in Gegenwart von Salzsäure zeigt sich deutlich in der
lgenden Reihe von Versuchen, bei denen das Thiosulfat in das
gesäuerte Wasser hineinfloſs, worauf die Lösung durch Eis auf
—5° C. abgekühlt wurde und dann 5, 10 oder 15 Minuten stehen
ieb. Schwefel fiel beinahe niemals aus.

Tabelle II.

üssigkeits-ılumen bei Beginn ɜr Titration	Vorhandene Salzsäure (spez. Gew. = 1.12)	Angewandte $Na_2S_2O_3$-Menge (annähernd $^1/_{10}$-normal)	Angewandtes Volumen $^1/_{10}$-norm. Jodlösung bei der Titration nach dem Stehen von		
			5 Minuten	10 Min.	15 Min.
ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
200	10	30	30.80	31.30	32.32
200	10	25	25.50	26.00	26.30
200	10	20	20.30	20.70	20.68

Die Resultate dieser Tabelle zeigten klar, daſs es notwendig
;, die Titration des Thiosulfats mit Jod in Gegenwart von Salz-
ure möglichst schnell auszuführen, sobald gröſsere Mengen von
ıiosulfat vorhanden sind. Wie zu erwarten war, ist gleichfalls ein

ausgesprochener Einfluſs der Temperatur auf die Reaktion vorhanden. Bei den folgenden Versuchen lieſs man das Thiosulfat in das angesäuerte Wasser, das vorher auf die angegebene Temperatur erhitzt war, einflieſsen; dann wurde mit Jod titriert.

Tabelle III.

Flüssigkeitsvolumen bei Beginn der Titration	Angewandte Salzsäure (spez. Gewicht = 1.12)	Temperatur Centigrade	Angewandte Menge $Na_2S_2O_3$ (annähernd $^1/_{10}$-norm.)	Zur Titration verbrauchte Menge $^1/_{10}$-norm. Jodlösung bei verschiedenen Temperaturen
ccm	ccm	C	ccm	ccm
400	10	6	25	23.52
400	10	22	25	23.73
400	10	34	25	24.35
400	10	42	25	24.5
400	10	54	25	25
400	10	64	25	26.1

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, daſs die Bedingungen, unter denen gröſsere Mengen von Thiosulfat in Gegenwart von Salzsäure titriert werden können, sorgfältig eingehalten werden müssen, wenn irgend welche Genauigkeit erzielt werden soll. Es ist auch klar, daſs die Temperatur stets möglichst nahe an 0° gehalten werden muſs, und daſs die Titration mit Jod möglichst schnell erfolgen muſs. Solange die vorhandene Thiosulfatmenge nicht über 20 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Lösung hinausgeht, verläuft die Titration in kalter Lösung ziemlich regelmäſsig, sogar wenn bis 10 ccm Salzsäure vorhanden sind. Wenn dagegen das vorhandene Thiosulfat mehr als die in 20 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Lösung enthaltene Menge beträgt, so muſs der Säurezusatz beschränkt werden und eine Verdünnung der Lösung wird notwendig. Glücklicherweise ist es in den meisten Fällen der Analyse, daſs das Reagens zu der Lösung, auf die es einwirken soll, hinflieſst, so daſs es in demselben Moment, wo es in die Flüssigkeit kommt, normaler Weise zerstört wird und damit die Gefahr einer Einwirkung der Säure aufgehoben ist. Bei der Methode von Norris und Fay dagegen ist es notwendig, einen Überschuſs von Thiosulfat zu einer Lösung von seleniger Säure und Salzsäure hinzuzusetzen, so daſs damit Bedingungen eintreten, bei denen eine sorgfältige Abmessung der Säuremenge, des Thiosulfats und des Verdünnungsgrades notwendig wird. Ich habe daher das

genannte Verfahren experimentell unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Die Methode von NORRIS und FAY zur jodometrischen Bestimmung der selenigen Säure besteht — in kurzen Zügen — darin, dafs man eine Lösung dieser Säure in Eiswasser in Gegenwart von Salzsäure mit einem Überschufs einer $^1/_{10}$-norm. Lösung Thiosulfat behandelt, und den Überschufs dieses letzteren mit Jod zurücktitriert. Nach der Reaktion, die die Autoren studierten, reagierten augenscheinlich 4 Moleküle Natriumthiosulfat auf ein Molekül seleniger Säure.

Das bei uns zur Verwendung gelangte Selendioxyd wurde so dargestellt, dafs reines Selen in Salpetersäuregelöst und die Lösung zur Trockne gedampft wurde. Der Rückstand wurde dann mit Wasser und einer geringen Menge Baryumhydrat behandelt, um etwa vorhandenes Sulfat zu entfernen. Nach dem Abfiltrieren wurde die Flüssigkeit nochmals trocken gedampft, der Rückstand dann mit seinem 4—5fachem Volumen trockenen, gepulverten Pyrolusit gemengt und das Ganze in einen Porzellantiegel gebracht und erhitzt. Das Sublimat von Selendioxyd sammelte man sorgfältig auf einem Uhrglas und brachte es, so schnell wie möglich, in ein Trockengefäfs. Der Pyrolusit verhindert eine Reduktion des Selendioxyds zu Selen und das Produkt besteht aus schönen, langen, weifsen Nadeln. Diese Methode zur Darstellung des Selendioxyds, welche bereits einige Zeit in diesem Laboratorium angewendet wird, vermeidet eine Verunreinigung des Körpers mit Salpetersäure oder Wasser (dieses entsteht bei der Zersetzung der letzteren), welche in dem Falle nicht ausgeschlossen erscheint, wenn Salpetersäure bei der letzten Sublimation des Dioxyds angewendet wird, wie es NORRIS und FAY empfehlen. Die verwendete Salzsäure hatte nach dem Vorschlage NORRIS und FAY das spez. Gew. 1.12. Bei den in Tabelle IV verzeichneten Versuchen betrug das Volumen am Anfang 400 ccm; durch das Schmelzen des zum Abkühlen der Flüssigkeit verwendeten Eises wurde es jedoch stets vermehrt. Ein Blick auf den vorstehenden Teil dieser Arbeit zeigt, dafs die vorhandene Säure bei dieser Verbindung den geringsten Einflufs ausübt.

Tabelle IV.

Nr.	Angewandte Menge SeO_2	Angewandte HCl (spez. Gew. = 1.12)	Flüssigkeitsvolumen bei Beginn der Titration	Angewandter Überschufs $Na_2S_2O_3$	Gefundenes SeO_2	Fehler
	g	ccm	ccm	ccm	g	g
1	0.0616	10	400	2.28	0.0625	+0.0009
2	0.0628	10	400	7.11	0.0631	+0.0003
3	0.0508	10	400	11.4	0.0511	+0.0003
4	0.0587	10	400	12.8	0.0594	+0.0007
5	0.0807	10	400	15.3	0.0813	+0.0006
6	0.0633	10	400	20.85	0.0638	+0.0005
7	0.0682	25	400	1.11	0.0685	+0.0003
8	0.0779	25	400	1.35	0.0788	+0.0009
9	0.0465	25	400	18.93	0.0469	+0.0004

Obgleich diese Resultate nicht so gut wie die von NORRIS und FAY erhaltenen sind, so genügen sie doch in Bezug auf Genauigkeit und zeigen, dafs der Prozefs bei der angegebenen Verdünnung regelmäfsig verläuft. Die hier verzeichneten Resultate stimmen genau mit den Resultaten der Tabelle I überein. Bei einer Verdünnung auf 400 ccm und bei Anwendung von 20 ccm Thiosulfat im Überschufs hat die vorhandene Salzsäure keinen Einflufs. Natürlich mufs hierbei berücksichtigt werden, dafs die Salzsäure nur auf den Überschufs von Thiosulfat, der nicht von der selenigen Säure aufgenommen ist, einwirkt. Der geringe konstante, positive Fehler bei den gewonnenen Resultaten kann nicht auf Rechnung von ungenauen Titerlösungen gesetzt werden; sie waren alle sorgfältig eingestellt. — Eine zweite Portion selenige Säure wurde derart dargestellt, dafs man von reinem, durch sorgfältiges Ausfällen mit schwefliger Säure gewonnenem Selen ausging, welches dann genau in der oben beschriebenen Weise weiter behandelt wurde; die bei der Einwirkung von Thiosulfat erhaltenen Resultate, die in Tabelle V verzeichnet sind, stimmen genau mit den Resultaten der vorhergehenden Tabelle überein.

Tabelle V.

Nr.	Angewandtes SO_2	Angewandte HCl (spez. Gew. = 1.12)	H_2O bei Beginn des Versuches	Überschufs $Na_2S_2O_3$	Gefundenes SeO_2	Fehler
	g	ccm	ccm	ccm	g	g
1	0.0562	10	400	9.52	0.0566	+0.0004
2	0.0651	25	400	11.20	0.0655	+0.0004

Der nächste Schritt war, zu bestimmen, welchen Einfluſs eine Verminderung der Verdünnung und eine Abänderung in der Menge der verwendeten Säure hätte. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Versuche.

Tabelle VI.

Nr.	Angewandtes SeO_2 g	Wasser-volumen bei Beginn des Versuches ccm	Angewandte HCl (spez. Gew. = 1.12) ccm	Überschuſs $Na_2S_2O_3$ ccm	Gefundenes SeO_2 g	Fehler g
1	0.1042	200	5	24.16	0.1041	−0.0001
2	0.0611	200	10	13.3	0.0611	±0.0000
3	0.0850	200	10	21.9	0.0828	−0.0022
4	0.0757	200	25	13.07	0.0749	−0.0008
5	0.0540	200	25	21.02	0.0522	−0.0018
6	0.0674	300	5	10.04	0.0679	+0.0005
7	0.2416	400	5	15.9	0.2424	+0.0008

Es ist klar, daſs bei einer Verdünnung von 200 ccm Schwierigkeiten eintreten, und je gröſser die vorhandene Thiosulfatmenge ist, um so gröſser ist auch der Fehler. Wenn die Menge des zur Verwendung gelangenden Thiosulfats 20 ccm überschreitet, so ist eine Herabminderung der Säuremenge auf 5 ccm offenbar von Vorteil, wie sich aus einem Vergleich der Versuche Nr. 1, 3 und 5 ergiebt; sie ist auch nicht nachteilig bei gröſseren Verdünnungen und bei kleineren Thiosulfatmengen erscheint mir die Notwendigkeit, die Methode von Norris und Fay etwas einzuschränken, durchaus gerechtfertigt. Das Wichtigste scheint es mir zu sein, den anzuwendenden Überschuſs von Thiosulfat innerhalb gewisser Grenzen zu verringern. Wenn man die ungefähre Menge der in Lösung vorhandenen selenigen Säure kennt, so ist dies nicht besonders schwierig, und die Versuchsbedingungen sollten stets so gewählt werden, daſs niemals mehr als 20 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung über die zur Reduktion der selenigen Säure erforderliche Menge vorhanden ist. Wenn diese Grenze — die 0.0400 g SeO_2 entspricht — bei der verwendeten Thiosulfatmenge innegehalten wird, so können 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.12) vorhanden sein, ohne daſs die Genauigkeit des Prozeſses darunter leidet, vorausgesetzt, daſs beim Beginn die Lösung auf 400 ccm verdünnt war; sind nur 5 ccm Salzsäure vorhanden, so genügt eine Verdünnung bei Beginn des Versuches auf 200 ccm. In jedem Falle sind nach meinen Versuchen aber 5 ccm Salzsäure

durchaus hinreichend, um die Reaktion zwischen Thiosulfat und Selendioxyd bei beliebiger Verdünnung in Gang zu bringen. Sind diese Vorsichtsmafsregeln getroffen, so verläuft die Ausführung der Methode von Norris und Fay einfach, schnell und genau; ohne dieselben können, wie die Versuche zeigen, Fehler von beträchtlicher Gröfse auftreten.

Nach der Methode von Muthmann und Shafer[1] wird die Bestimmung der selenigen Säure derart ausgeführt, dafs zu der angesäuerten Lösung derselben Kaliumjodid hinzugefügt wird, worauf man das freigewordene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Bei diesem Verfahren wird das Thiosulfat sofort beim Eintritt in die Lösung durch das Jod zerstört, so dafs eine Einwirkung der Säure auf das Thiosulfat aufser Frage steht. In einer früheren Arbeit[2] aus diesem Laboratorium wurde gezeigt, dafs diese einfache Methode ungenau ist, und zwar deswegen, weil die Reduktion in der Kälte und in Gegenwart des ausgeschiedenen Jods nicht vollständig verläuft. Eine weitere gleichfalls in diesem Laboratorium angefertigte Arbeit[3] brachte dann den Nachweis, dafs das Selen vollkommen gefällt und dann mit Genauigkeit gravimetrisch bestimmt werden kann, wenn ein sehr grofser Überschufs über die theoretisch erforderliche Jodkaliummenge angewendet wird. Hierdurch wird natürlich der Gedanke nahe gelegt, auch bei dem Verfahren von Muthmann und Shafer sehr viel überschüssiges Jodkalium hinzuzusetzen. Die Übersicht über einige in dieser Richtung ausgeführten Versuche ist in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle VII.

Nr.	Angewandtes SeO_2	Angewandtes KJ	Volumen der Lösung	HCl (spez. Gew. = 1.12)	Gefundenes SeO_2	Fehler
	g	g	ccm	ccm	g	g
1	0.0553	10	150	10	0.0558	+0.0005
2	0.0574	5	150	10	0.0567	−0.0007
3	0.0683	5	150	10	0.0683	±0.0000
4	0.0487	5	150	10	0.0484	−0.0003
5	0.2617	10	150	10	0.2589	−0.0028

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1008.
[2] Gooch und Reynolds, *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] 1, 254.
[3] Pierce, *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [1896] 1, 416.

Es ist klar, dafs für geringe Mengen von Selendioxyd die Genauigkeit dieser Methode sehr erhöht wird, durch die Anwendung grofser Mengen Kaliumjodid, obgleich natürlich noch immer die Schwierigkeit besteht, wegen des ausgeschiedenen roten Selens die Endreaktion zu erkennen; das Verfahren bleibt ungenau, wenn gröfsere Mengen von Selendioxyd vorhanden sind.

Zum Schlufs gestatte ich mir, Herrn Prof. F. A. Gooch für seinen freundlichen Rat und für seine Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1899.

Die Verflüchtigung des Osmiums im Luft- oder Sauerstoffstrome.

Von

M. Vèzes.[1]

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung hat Ot. Sulc[2] die Resultate niedergelegt, zu denen er gelangt ist bei der Untersuchung der Frage, bei welcher Temperatur die Oxydation des Osmiums, d. h. seine Verflüchtigung als Osmiumtetroxyd OsO_4, beginnt, wenn es im Luft- oder Sauerstoffstrom erhitzt wird. Seine Schlüsse waren die folgenden:[3]

„Die untere Grenze der Temperatur, bei welcher das (die Verflüchtigung als Osmiumperoxyd) geschieht, anzugeben, ist ziemlich schwierig, doch verfehlt man nicht allzusehr, wenn man sie für Luftstrom nicht weit unter 212°, also bei etwa 200° annimmt, für Sauerstoffstrom dagegen zwischen 155° und 170° legt."

Nach Sulc wäre man also auf die Verflüchtigung des Osmiums bei derartig niedrigen Temperaturen bisher noch nicht aufmerksam geworden; in der That sagt er am Anfang seiner Mitteilung:[4]

„Da mir jedoch genauere Angaben über die niedrigste Temperatur, bei der das Osmium sich zu verflüchtigen beginnt, unbekannt sind, und da zuweilen einige Litteraturangaben diese Temperatur viel höher legen, als wo sie sich zu befinden gezeigt hat (z. B. über den Schmelzpunkt des Zinks, also über 412°), schien es mir nicht überflüssig, einige direkte Versuche über diesen

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Z. anorg. Chem.* **19**, 332—334.

[3] l. c. S. 334.

[4] l. c. S. 332.

Gegenstand zu improvisieren, und zwar wie in einem Luft-, sowie in einem Sauerstoffstrome.“

Nun ist aber die Oxydierbarkeit des Osmiums bei gewöhnlicher mperatur bereits vor vierzig Jahren von H. SAINTE CLAIRE-DE- LLE und H. DEBRAY beobachtet worden, wie die folgenden Stellen weisen: „Das gewöhnliche, nach dem Verfahren von BERZELIUS rgestellte Osmium ist eine schwammige, halbmetallische Masse, einen deutlich bemerkbaren Geruch nach Überosmiumsäure smiumtetroxyd) zeigt, was auf eine merkliche Veränderung durch uerstoff bei gewöhnlicher Temperatur hinweist.“[1]

„Das stark geglühte Osmium, welches weit weniger veränderlich , als das bei niederer Temperatur erhaltene Metall, verwandelt h, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, in Überosmiumsäure smiumtetroxyd). Der charakteristische Geruch der Überosmium- ıre zeigt sich mit der Zeit selbst in Gefäfsen, die krystallisiertes, i sehr hohen Temperaturen gewonnenes Osmium enthalten. Die öpsel bedecken sich dann mit einem schwarzen Beschlag, der durch Reduktion der Überosmiumsäure entsteht.“[2]

Es mufs noch hinzugefügt werden, dafs die Oxydierbarkeit des miums wesentlich von seiner mehr oder minder feinen Verteilung hängt, und infolgedessen auch von seiner Herstellungsweise. Die- ben Autoren bemerken dies ausdrücklich: „Das Osmium wechselt nz nach seiner Darstellungsweise seine chemischen und physi- lischen Eigenschaften.“[3]

Das Osmium z. B., welches durch Glühen des Sulfids entstanden d durch Erhitzen bei Nickelschmelztemperatur stark kohärent ge- ıcht ist, „hat keinen Geruch; man kann es bis zur Temperatur des ımelzenden Zinks erhitzen, ohne dafs es Dämpfe von Überosmium- ıre (Osmiumtetroxyd) abgiebt; bei höherer Temperatur jedoch wird verbrennlich.“[4]

Ebenso ist das im elektrischen Ofen geschmolzene Osmium icht mehr bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oxydabel.“[5]

Es folgt hieraus klar, dafs Versuche, wie die von SULC, bei nen die Oxydierbarkeit des Osmiums gemessen werden soll, durch

[1] *Ann. Chim. Phys.* (1859) [3] **56**, 392.
[2] *Compt. rend.* (1878) **87**, 441.
[3] *Ann. Chim. Phys.* (1859) [3] **56**, 392.
[4] H. SAINTE CLAIRE DEVILLE und H. DEBRAY, l. c. S. 394.
[5] A. JOLY und M. VÈZES, *Compt. rend.* (1893) **116**, 578.

den Gewichtsverlust, den es erleidet, wenn man es eine Stunde lang in einem Luft- oder Sauerstoffstrome auf eine gegebene Temperatur erhitzt, variable Resultate geben müssen, je nach dem mehr oder weniger feinen Grade der Verteilung des Metalles, d. h. also nach seiner Darstellungsmethode.

Damit diese Versuche also wirklich bündig seien, ist es wesentlich, dafs die Herstellungsweise der Proben des Osmiums ganz genau angegeben ist. Aus diesem Grunde ist es bedauerlich, dafs SULC sich auf die folgende Bemerkung beschränkt hat:

> „Das zu den Versuchen angewandte Metall war pulverförmiges Osmium, stammend von der Firma THEOD. SCHUCHARDT in Görlitz, und war ein zartes Pulver von stark blauem Farbenstich.“[1]

[1] l. c. S. 332.

Universität Bordeaux.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1899.

Über die Bestimmung des Schwefels in Kies bei Gegenwart von Eisen.

Von

O. N. Heidenreich.

Vorläufige Mitteilung.

Bekanntlich haben P. Jannasch und Th. W. Richards[1] nachgewiesen, daſs das bei der Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von beträchtlichen Mengen von Eisen „mitgerissene" Eisen in der Form von Ferrisulfat zusammen mit dem Baryumsulfat niedergeschlagen wird.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, haben F. W. Küster und A. Thiel[2] kürzlich verschiedene Arbeitsmethoden vorgeschlagen.

Durch diese Abhandlung angeregt, bin ich auf den Gedanken gekommen, daſs man dem Mitrissen von Ferrisulfat einfach dadurch entgehen kann, daſs man vor der Fällung das Eisen durch Reduktion mit irgend einem geeigneten Reduktionsmittel in die unschädliche Form des Ferrosulfats überführen könnte. Zu der Reduktion habe ich metallisches Zink benutzt.

Der Schwefelkies wurde auf gewöhnliche Weise mit Salpeter-Salzsäure aufgelöst, 3 mal mit verdünnter Salzsäure eingedampft, dann nach Zusatz von etwas Salzsäure in einen Erlenmeyerkolben auf ungefähr 500 ccm Inhalt filtriert und das Ganze auf etwa 250 ccm mit heiſsem Wasser verdünnt. Dann wurde genügend Zink, nachdem ein Trichter in den Hals des Kolbens eingesetzt war, zugefügt und auf dem Sandbade gelinde erwärmt. Nachdem die Lösung farblos geworden, also alles Eisen reduziert und das Zink aufgelöst war, wurde die Lösung durch ein gut laufendes Filter in ein Becherglas auf etwa 1000 ccm Inhalt überfiltriert und gut ausgewaschen.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **39**, 321—334.

[2] *Z. anorg. Chem.* **19**, 97.

Das Ganze wurde auf etwa 600 ccm mit heifsem Wasser verdünnt und kochend heifs mit der berechneten Menge kochender und verdünnter Chlorbaryumlösung gefällt.

Der Niederschlag wurde noch 12 Stunden abfiltriert und mit heifsem Wasser 4—5 Min. durch Dekantieren ausgewaschen und danach in gewöhnlicher Weise weiter behandelt.

Die ganze Operation nimmt wenig Zeit in Anspruch; das Baryumsulfat war fast weifs.

Drei Versuche mit verschiedenen Abwägungen werden hier erwähnt und zeigen sehr gut übereinstimmende Resultate.

Angewandt wurde ein unreiner Schwefelkies vom Suletelma:

1. Abgewogen 0.6867 g Schwefelkies ergab 2.5059 g $BaSO_4$ = 50.11 % S.
2. Abgewogen 0.5160 g „ „ 1.8830 g $BaSO_4$ = 50.05 % S.
3. Abgewogen 0.5806 g „ „ 2.1187 g $BaSO_4$ = 50.05 % S.

Ba = 137.4. S = 32.02. O = 16.

Christiania, Metallurg. Universitätslaboratorium, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1898.

ıs Verhältnis einiger Salzlösungen gegen eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds.

Von

M. C. Harding.

Setzt man eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds zu ver-
hiedenen Salzlösungen, so erhält man Niederschläge, deren Natur
h untersucht habe. Eine Lösung von Antimontrioxyd in einer
rdünnten Lösung des Kaliumhydroxyds wurde angewandt.

Wird eine verdünnte Lösung des Wasserstoffplatinchlorids
. einer im Überschufs vorhandenen alkalischen Lösung des Antimon-
ioxyds gesetzt, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die bald
nen schwarzbraunen Niederschlag ausscheidet. Dieser wurde ab-
triert, ausgesüfst, getrocknet und darauf auf folgende Weise quali-
tiv analysiert.

Durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure erhält man einen
est von metallischem Platin, während eine ebenso grofse Menge
sselben Metalls in Lösung als Platinoxydsalz übergeht. Ein Prä-
ırat, welches im ganzen 35.38 % Pt enthielt, gab bei dieser Be-
ındlung 17.70 % Pt. Die salzsaure Lösung enthält das Antimon als
rioxyd. Übersättigt man nämlich diese Lösung mit Kaliumhydroxyd,
› wird bei Zusatz von Silbernitrat der für Antimontrioxyd eigen-
ımliche schwarze Niederschlag gewonnen. Das Präparat enthält
ıso Platin als Platinoxydul und Antimon als Trioxyd.

Vollständig übereinstimmende Resultate ergab die quantitative
nalyse von einer Reihe von Präparaten wohl nicht; in den meisten
ällen aber lag die relative Menge von Platin und Antimon in der
ähe des Verhältnisses 1 Atom Platin auf 2 Atome Antimon.

Über den schwarzen Niederschlag, welchen Goldoxydsalze mit Überschufs einer alkalischen Lösung des Antimontrioxyds hervorbringen, wird von mehreren Autoren[1] berichtet. Unter diesen Autoren deutet nur GMELIN-KRAUT[2] in einem kleinen Artikel mit dem Titel: „Antimonsaures Goldoxydul“ an, dafs das Präparat neben Gold auch Antimon enthält. Ich habe die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen untersucht, und eine Reihe von Niederschlägen qualitativ und quantitativ analysiert. Als Resultate dieser Versuche führe ich an:

Ist die Goldlösung sauer oder alkalisch, so enthält der Niederschlag Goldoxydul nebst einer höchst variablen Menge von Antimontrioxyd (ich habe von 6.55 %—26.00 % Sb gefunden). Ist die Goldlösung mit Kaliumhydroxyd neutralisiert worden, so enthält der Niederschlag nebst dem Goldoxydul eine nicht so variable Menge Antimontrioxyds (in 4 verschiedenen Präparaten wurden 33.49, 32.51, 31.97 und 33.50 % Sb auf 51.33, 52.98, 53.28 und 53.70 % Au gefunden). Die relative Menge von Gold und Antimon liegt in diesen Präparaten in der Nähe des Verhältnisses: 1 Atom Gold auf 1 Atom Antimon.

Wird Überschufs der Goldlösung angewandt, so enthält der Niederschlag im wesentlichen nur Goldoxydul.

Wird eine Lösung von Quecksilberchlorid zu einem Überschufs der alkalischen Antimontrioxydlösung gesetzt und der dabei hervorkommende Niederschlag erwärmt, so enthält dieser metallisches Quecksilber nebst geringen Spuren von Antimon. Dieselbe Reaktion kommt beim Stehen ohne Erwärmung hervor. Der Niederschlag enthält in diesem letzten Falle sofort eine variable Menge von Quecksilberoxydul, welches erst beim Stehen in freies Quecksilber verändert wird. — Gegen Mercurosalze verhält sich die Lösung in derselben Weise.

Wird bei der Reaktion mit Quecksilberchlorid Unterschufs der alkalischen Antimonlösung angewandt, so scheidet sich kein freies Quecksilber aus, der Niederschlag aber enthält Quecksilberoxydul.

Eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds verhält sich also einer Lösung von Quecksilberchlorid gegenüber wie eine salzsaure

---

[1] ROSE, *Handb. der anal. Chem.* (6. Aufl. 1867) 1, 428; BARFOED, *Larebog i den anal. Chem.* (2. Udg. 1880) S. 254, 415.

[2] GMELIN-KRAUT, *Handb. d. anorg. Chem.* (6. Aufl. 1875) 3, 1039; DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.* (1893) 3, 773.

Lösung des Zinnoxyduls, nur mit dem Unterschiede, dafs die Reaktion nicht so energisch im ersten als im letzten Falle vor sich geht.

Das Verhältnis gegen Silberlösungen ist von Rose[1] und besonders von Pillitz[2] näher studiert worden. Pillitz fand, dafs der schwarze Niederschlag ein Gemenge von Silber und Antimon enthält, vielleicht auch eine Verbindung zwischen diesen beiden Elementen.

Wird eine verdünnte wässerige Lösung von Kupfersulfat zum Überschufs der alkalischen Lösung des Antimonoxyds gesetzt, so erhält man eine blaue Lösung, von der beim kurzen Stehen ein hellgrüner Niederschlag niederfällt.

Die qualitative Analyse zeigte, dafs dieser Niederschlag aus Cupriantimonit besteht.

Die quantitative Analyse wurde in der Art ausgeführt, dafs eine salzsaure Lösung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Die ausgefällten Schwefelverbindungen wurden dann durch Schwefelnatrium auf die gewöhnliche Weise getrennt. Das Schwefelantimon wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter bestimmt und dann — um die letzte Feuchtigkeit und den freien Schwefel zu entfernen — in einem CO_2-Strome bei 200° erwärmt. Das Kupfer wurde als Cuprosulfid bestimmt, indem das Cuprisulfid mit Schwefel in einem Wasserstoffstrome erhitzt wurde.

	I.	II.	Ber. für $CuSb_2O_4$:
Cu	17.23	17.01	17.39 %
Sb	65.88	65.98	65.72 „

I. Von 0.3348 g Stoff wurden 0.0722 g Cu_2S und 0.3605 g Sb_2S_3 erhalten. Von diesem letzten verloren 0.2878 g bei Erwärmung in CO_2 0.0413 g.

II. Von 0.2470 g Stoff wurden 0.0526 g Cu_2S und 0.2588 g Sb_2S_3 erhalten. Von diesem letzten verloren 0.1910 g bei Erwärmung in CO_2 0.0226 g.

Diesen Analysen zufolge besteht der Niederschlag aus Cupriantimonit von der Formel: $CuSb_2O_4$.

Ein Präparat von derselben Formel wird von Berzelius[3] erwähnt, aber er führt keine Darstellungsweise an.

[1] Rose, *Handb. der anal. Chem.* (6. Aufl. 1867) 1, 429.
[2] Pillitz, *Z. anal. Chem.* (1882) 21, 27, 496.
[3] Berzelius, *Lehrb. d. Chem.* (3. Aufl. 1835) 4, 581.

Cupriantimonit kann mittels einer alkalischen Lösung von Kaliumantimonyltartrat dargestellt werden. Löst man 15 Teile von diesem Stoffe in 300 Teilen 8%iger Kaliumhydroxydlösung auf und setzt zu dieser Lösung 2 Teile krystallisiertes Kupfersulfat in verdünnter wässeriger Lösung, so scheidet die blaue Flüssigkeit nach kurzem Stehen einen hellgrünen Niederschlag von Cupriantimonit aus.

Cupriantimonit bildet ein hellgrünes Krystallmehl. Es verliert bei mäſsiger Erwärmung im Tiegel ohne Deckel zunächst etwas Antimonoxyd, welches sich verflüchtigt; danach entzündet sich der Rest, und ein Gemenge von Antimontrioxyd und Kupferoxyd bleibt zurück. Bei Erwärmung ohne Zutritt der Luft enthält der Rest reduziertes Kupfer. Cupriantimonit ist in Salzsäure, Weinsäure und Citronensäure löslich.

Wird eine nicht zu starke Lösung von Eisenchlorid zu einer alkalischen Lösung des Antimontrioxyds gesetzt und das Ganze einen Tag hingestellt, so hat die Flüssigkeit sich meistens mehr oder weniger stark rötlich gefärbt. Eine erkennbare Menge von Eisen hat sich gelöst. Wird eine Lösung von Antimonoxyd in Kaliumhydroxyd angewandt, so ist die Fähigkeit des Eisens, in Lösung zu gehen, eine gröſsere, als wenn eine Lösung in Natriumhydroxyd benutzt wird. Es ist doch keine beständige Lösung. Mit Carbonaten des Calciums, Baryums, Strontiums, Magniums und Bleis geschüttelt, entfärbt sie sich bald. Bei Erwärmung fällt ein gelbbrauner Niederschlag nieder, der Eisen als Oxyd und Antimon als Trioxyd enthält. Das Verhältnis zwischen Eisen und Antimon in diesen Niederschlägen ist stark variabel. — Von stark rötlich gefärbten Lösungen wurden Präparate erhalten, in welchen 35—40% Eisen und 23—28% Antimon vorhanden waren.

Über das Verhältnis einer Lösung von Kaliumpermanganat gegen eine alkalische Lösung von Antimontrioxyd ist von Reynoso[1] berichtet worden; er führt jedoch bloſs an, daſs eine Reduktion des Kaliumpermanganats stattfindet. Hierzu kann bemerkt werden, daſs der Niederschlag bedeutende Mengen von Antimon enthalten kann. Das Mangan ist als Peroxyd und das Antimon als Trioxyd zugegen, aber die Menge von diesen beiden Elementen ist stark

[1] Reynoso, *Chem. Centralbl.* **1851**, 528.

variabel. Ich habe in verschiedenen Präparaten 21—31 % Mangan und 23—28 % Antimon gefunden.

Die alkalische Antimonlösung reduziert gelöste Chromate, so dafs sich Chromoxydverbindungen bilden.

Wird endlich eine Lösung von Stannochlorid zum Überschufs der alkalischen Antimonoxydlösung gesetzt, so dafs das ausgefällte Stannohydroxyd sich wieder löst, so erhält man bei Erwärmung einen grauschwarzen Niederschlag, der nebst einer geringen Menge von Zinn nur freies Antimon enthält. Bei passender Konzentration und Erwärmung setzt sich das Antimon als ein Metallspiegel auf der Seite des Glases ab. Während in den oben angeführten Reaktionen die alkalische Antimonoxydlösung oxydiert wird, ist hier das Verhältnis umgekehrt; hier wird die Antimonverbindung reduziert.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der Universität, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1899.

Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums.

Von

R. Dietz.

Mit 2 Figuren im Text.

Über die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums liegen in der Litteratur neben einzelnen Angaben älterer Chemiker fast ausschliefslich solche von Etard[1] vor. Diese Forscher haben bei ihren Bestimmungen nur zum geringsten Teil Rücksicht auf die Hydratzustände genommen. Obwohl man seit langer Zeit weifs, dafs die Löslichkeit chemischer Individuen je nach ihren Molekularzuständen verschieden sein kann, haben doch erst die neueren grundlegenden Untersuchungen über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen und flüssigen Stoffen und die Einführung des Begriffes „Ubergangspunkt" ein allgemeineres Verständnis für diese Verschiedenheiten ermöglicht. Für die Salzhydrate haben insbesondere die Arbeiten von Roozeboom[2] über das Calciumchlorid und Eisenchlorid gezeigt, wie sehr die Löslichkeit durch die verschiedenen Hydratzustände beeinflufst wird, und welche Hilfsmittel anzuwenden sind, dieselben zu kennzeichnen. Unter den zahlreichen von van't Hoff und Meyerhoffer[3] auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen möge hier die in neuester Zeit erschienene Arbeit über das Magnesiumchlorid hervorgehoben werden.

Im Anschlufs an die genannten und ähnliche frühere Untersuchungen über die Metallsalze schien es wünschenswert, die Lös-

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 503.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 4, 33; (1892) 10, 477.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 75.

lichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums aufs neue einer Untersuchung zu unterwerfen, bei der die Kenntnis der in Betracht kommenden Salzmodificationen als Grundlage diente.

I. Zinksalze.

A. Zinkchlorid.

Wasserfreies Zinkchlorid erhält man durch Destillation von Zinksulfat mit Kochsalz oder durch ähnliche pyrogene Prozesse, welche bei Abwesenheit des Wassers ausgeführt werden. Das Zinkchlorid des Handels enthält immer Wasser, und LORENZ[1] hat gezeigt, wie schwierig dasselbe daraus zu entfernen ist.

Durch Lösen von Zink in Salzsäure und Abdampfen der Lösung zur Trockne erhält man stets basische Produkte, welche sich in Wasser nicht klar lösen. Läfst man aber eine 86 %ige neutrale Lösung von Zinkchlorid[2] bei 50° über Phosphorsäureanhydrid verdunsten, so entstehen kleine, schiefwinkelige, vierseitige, beiderseits pyramidenförmig zugespitzte doppelbrechende Kryställchen von neutralem wasserfreien Zinkchlorid

	Berechnet für $ZnCl_2$:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
Zn	47.79	46.76	47.53 %
Cl	52.21	—	52.46 „
	100.00		99.99 %

Eine Verwechselung mit basischem Salz erscheint dadurch ausgeschlossen, dafs die Krystalle sich in jeder beliebigen Menge Wasser ohne jede Trübung auflösen. Es scheint, dafs diese Bildungweise von wasserfreiem neutralen Zinkchlorid in wässeriger Lösung bisher nicht bekannt gewesen ist, wenigstens ist in den Handbüchern der Chemie darüber nichts zu finden.

Wasserfreies Zinkchlorid ist sehr hygroskopisch; es verbindet sich, wie bekannt, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung mit Wasser unter Bildung von Hydraten. Von diesen sind in der Litteratur angegeben: $ZnCl_2 + H_2O$, $ZnCl_2 + 1^1/_2 H_2O$, $ZnCl_2 + 2H_2O$, $ZnCl_2 + 3H_2O$.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **10**, 78.

[2] Die Neutralität wurde durch Zusatz von Salzsäure zu basischem Salz so hergestellt, dafs die Lösung auch beim Verdünnen mit viel Wasser klar blieb, auf Congopapier aber keine saure Reaktion zeigte.

Ersteres ist von SCHINDLER,[1] die anderen sind von ENGEL[2] beschrieben.

Das Salz mit 1 Mol. Wasser erhielt SCHINDLER aus einer mit konzentrierter Salzsäure versetzten syrupdicken Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid. Der Mangel näherer Angaben über die Konzentration der Lösung erschwerte die Wiederholung des Versuches.

Aus einer solchen Lösung erhielt ich stets das Salz mit $1^1/_2$ Mol. Wasser. Die Analysenzahlen SCHINDLERS: Zn 39.80 %, Cl_2 43.81 %, H_2O 16.39 % lassen erkennen, dafs dieselben eher dem Salz mit $1^1/_2$ Mol. Wasser: Zn 39.87 %, Cl_2 43.56 %, H_2O 16.57 % entsprechen; es ist daher auch wahrscheinlich, dafs derselbe ebenfalls dieses Salz in Händen gehabt hat.

Versuche, ohne Salzsäure zu dem Monohydrat zu gelangen, ergaben folgendes:

Läfst man eine in der Hitze hergestellte 86 %ige Lösung von wasserfreiem neutralen Zinkchlorid langsam abkühlen, so erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur übersättigte Lösung, die nach einigen Stunden durch Reiben mit einem Glasstab zur Krystallisation gebracht werden kann. Das ausgeschiedene Salz ist nicht immer die gewünschte Modifikation mit einem Molekül Wasser, da diese, wie später erörtert wird, nur in labilem Zustand besteht. Ist dasselbe jedoch einmal entstanden, so ist durch Einsäen kleiner Krystalle in eine auch nur 82 % Zinkchlorid enthaltende Lösung eine reichliche Krystallisation zu bewerkstelligen. Die so erhaltenen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich und bilden dünne sechsseitige Täfelchen, die aufserordentlich leicht an der Luft zerfliefsen und daher sehr schwer ganz trocken zur Analyse gebracht werden können. Letztere ergab daher einen kleinen Überschufs an Wasser, liefs aber keinen Zweifel, dafs dem Salz die Zusammensetzung $ZnCl_2 + H_2O$ zukommt.

Berechnet für $ZnCl_2 + H_2O$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Zn	42.21	41.16	—	— %
Cl	46.10	—	—	— „
H_2O	11.69	—	13.51	12.94 „
	100.00 %			

[1] *Magaz. Pharm.* **36**, 45.
[2] *Compt. rend.* **102**, 1111.

Beim Erwärmen des Salzes ist bei 28° eine teilweise Schmelzung zu beobachten, zugleich erfolgt aber eine Ausscheidung eines Krystallpulvers, das als wasserfreies Zinkchlorid erkannt wurde: gefunden 46.92 % Zn, berechnet 47.84 %.

Durch diese Reaktion ist das Salz scharf unterschieden von dem mit $1^1/_2$ Mol. Wasser, welches bei dieser Temperatur geschmolzen ist und eine klare Flüssigkeit darstellt.

Die Verbindung des Zinkchlorids mit $1^1/_2$ Mol. Wasser hat ENGEL sowohl als nicht zerfliefslichen Anteil einer aus 79.9 %igen Lösung wasserfreien Zinkchlorids erhaltenen Krystallmasse gewonnen, als durch Verdunsten einer Lösung im Exsiccator.

Das Salz kann schön krystallisiert erhalten werden durch Abkühlen einer 83 %igen neutralen Lösung auf 0°. Dieselbe erstarrt zu einer festen Krystallmasse. Erwärmt man diese auf 20°, um etwa vorhandene wasserreichere Modifikationen auszuschliefsen und impft mit den verbleibenden Krystallen eine 81 %ige Lösung, so erhält man grofse, schön ausgebildete Prismen, die an der Luft leicht zerfliefsen und bei 26° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Berechnet für $ZnCl_2 + 1^1/_2H_2O$:		Gefunden:	
		I.	II.
H_2O	16.57	17.60	17.14 %

Das Hydrat mit 2 Mol. Wasser erhielt ENGEL als den bei 16° zerfliefslichen Anteil der oben erwähnten Lösung. Rein von Beimischungen anderer Hydrate ist dasselbe zu gewinnen durch Abkühlen einer 79 %igen neutralen Lösung auf 0° und wie bei den vorhergehenden Modifikationen durch Übertragen einiger Krystalle in eine neue Lösung. Dasselbe bildet zusammenhängende Krystalllamellen, die bei 19° schmelzen.

Berechnet für $ZnCl_2 + 2H_2O$:		Gefunden:	
		I.	II.
H_2O	20.93	22.36	21.69 %

Die Angabe ENGELS, das Hydrat mit 3 Mol. Wasser entstehe durch Abkühlen einer 74 %igen Lösung auf 0°, konnte ich nicht bestätigen, da stets Krystalle erhalten wurden, die einen Gehalt an wasserfreiem Zinkchlorid von 74.30, 74.45, 74.91 % zeigten, während das Trihydrat nur 71.57 % erfordern würde. Man könnte geneigt sein, die Krystalle als ein Gemisch der Modifikationen mit 2 Mol. und 3 Mol. Wasser anzusehen. Die gut ausgebildeten Krystalle,

welche man bei den verschiedensten Darstellungen erhält und welche alle den gleichen Schmelzpunkt haben, weisen jedoch darauf hin, daſs eine einheitliche Substanz vorliegt, und zwar das Hydrat $ZnCl_2 + 2^1/_2 H_2O$ mit 75.14% $ZnCl_2$ und 24.86% Wasser. Dasselbe bildet groſse rhombische Platten, die bei 13° schmelzen.

Wendet man aber, wie ENGEL bei seinem ersten Versuch auch angiebt, eine 70.5 %ige Lösung an und kühlt dieselbe statt 24 Stunden auf 0° 2—3 Stunden auf —10 bis —15° ab, so krystallisieren groſse, würfelähnliche, dem Kochsalz ähnlich geschichtete Krystalle aus, die den angegebenen Schmelzpunkt bei 7° zeigen und das Hydrat mit 3 Mol. Wasser darstellen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	28.43	28.76 %

Die Existenz der Salzmodificationen: $ZnCl_2$, $ZnCl_2 + H_2O$, $ZnCl_2 + 1^1/_2 H_2O$, $ZnCl_2 + 2H_2O$, $ZnCl_2 + 3H_2O$ ist also vollkommen bestätigt worden; auſserdem wurde das Hydrat mit $2^1/_2$ Wasser ermittelt. Ob noch ein wasserreicheres Salz besteht, habe ich nicht feststellen können.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen, die ETARD ausgeführt hat, geht derselbe von dem Hydrat mit 2 Mol. Wasser aus. Er hat Lösungen erhalten, deren Salzgehalt um 10 bis 15% geringer ist als derjenige der von mir hergestellten Lösungen; dieselben waren demnach nicht gesättigt. Als Kurven giebt er zwei Gerade an, deren eine von —20 bis 0°, deren andere von 0 bis +42° verläuft. Für einen Knick bei 0° habe ich keinen Anhalt gewinnen können.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen wurden nach bekannten Methoden durch Schütteln der im Überschuſs vorhandenen fein gepulverten Substanz mit Wasser während 1—2 Stunden ausgeführt.[1] Das Gleichgewicht wurde so stets durch Lösen des Salzes erreicht, eine Übersättigung daher ausgeschlossen. Nach freiwilliger Ablagerung des überschüssigen Salzpulvers wurde die Lösung mit einer Pipette in verschlieſsbare Platingefäſse gebracht, gewogen, mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft und bis zur beginnenden Rotglut erhitzt.

[1] Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, daſs diese Zeit zur Sättigung genügte.

Folgende Tabelle giebt eine Übersicht über die erhaltenen Werte der einzelnen Bestimmungen.

Es enthielten die gesättigten Lösungen:

von	bei t	Gramm $ZnCl_2$ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. $ZnCl_2$	
$ZnCl_2 + 3H_2O$	−5°	64.50	4.24	
„	0°	67.58	3.62	
„	+7°	71.57	3.00	Schmpkt.
$ZnCl_2 + 2^1/_2 H_2O$	(0°	67.42	3.65)	
„	+8°	71.96	2.94	
„	+13°	75.14	2.50	Schmpkt.
$ZnCl_2 + 2H_2O$	(0°	67.56	3.62)	
„	+10°	73.70	2.69)	
„	+19°	79.07	2.00	Schmpkt.
$ZnCl_2 + 1^1/_2 H_2O$	(0°	67.45	3.64)	
„	(+10°	73.65	2.69)	
„	+20°	80.08	1.88	
„	+26°	83.43	1.50	Schmpkt.
$ZnCl_2 + 1H_2O$	0°	74.33	2.60	
„	+11°	78.25	2.10	
„	+27°	84.61	1.37	
$ZnCl_2$	+15°	79.12	1.99	
„	+20°	81.19	1.75	
„	+41°	82.21	1.63	
„	+60°	83.51	1.49	
„	+100°	86.01	1.23	

In der folgenden Kurventafel (Fig. 1) sind die Löslichkeitsbestimmungen graphisch dargestellt, wozu das in der gesättigten Lösung vorhandene Verhältnis der Wassermoleküle zu einem Molekül Salz benutzt worden ist.

Die Löslichkeit des wasserfreien Zinkchlorids ist also wesentlich verschieden von derjenigen der wasserhaltigen Salze. Sie nimmt gegenüber diesen nur wenig mit steigender Temperatur zu. Von +23° an befindet sich das Salz im stabilen Zustand. Unterhalb dieser Temperatur ist es labil, die Löslichkeit jedoch bis +20° noch zu verfolgen; bei niedrigerer Temperatur geht es schnell durch Aufnahme von Wasser in das Hydrat mit $1^1/_2$ Mol. Wasser über.

Das Salz mit 1 Mol. Wasser unterscheidet sich von den wasserreicheren Hydraten durch seine gröfsere Löslichkeit. Es ist nur im

labilen Zustande vorhanden. Die Löslichkeit desselben ist jedoch von 0 bis +27° gut zu verfolgen, da die Aufnahme von Wasser sehr langsam vor sich geht und es einiger Tage bedarf, bis eine Umsetzung in das Salz mit $1^1/_2$ Mol. Wasser erfolgt ist. Unterhalb 0° findet aber eine schnelle Wasseraufnahme statt, und oberhalb 27° tritt schon in kürzester Zeit eine Spaltung unter Abscheidung von wasserfreiem Zinkchlorid ein.

Die Löslichkeit des Hydrats mit $1^1/_2$ Mol. Wasser nimmt mit steigender Temperatur rasch zu bis zum Schmelzpunkt bei 26°. Von 23° an ist dasselbe im labilen Zustand, eine Umsetzung in das wasserfreie Salz aber nach stundenlangem Halten des geschmolzenen Hydrats auf 26° nicht wahrzunehmen gewesen. Nur der Zusatz eines Krystalles wasserfreien Zinkchlorids veranlaſste beim Reiben eine Trübung durch ausgeschiedenes wasserfreies Salz.

Mol. Wasser auf 1 Mol. wasserfreies Salz.

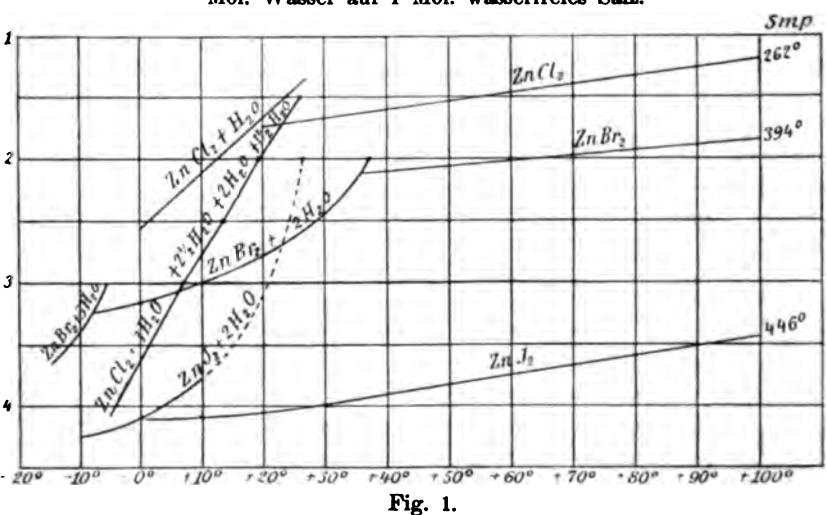


Fig. 1.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der wasserreicheren Hydrate ergaben fast die gleiche Löslichkeit mit dem vorhergehenden. Man hat vielfach beobachtet, daſs die wasserärmeren Salzhydrate eine mit steigender Temperatur weniger steil ansteigende Löslichkeitskurve besitzen als die wasserreicheren. Bei dem Zinkchlorid gilt dies auch augenscheinlich für das Anhydrid und das Monohydrat gegenüber den wasserreicheren Hydraten. Zwischen diesen letzteren sind die Unterschiede nicht so leicht wahrnehmbar; sie sind aber auch hier vorhanden.

Geht man von der Löslichkeit des Hydrats $ZnCl_2+3H_2O$ aus
ıd betrachtet die Schmelzpunkte der einzelnen Hydrate als deren
ɔergangspunkte, so würde sich die Löslichkeit des Zinkchlorids von
5° bis +26° in einer bei +7°, 13° und 19° gebrochenen Linie
rstellen, deren Kurvenstücke mit abnehmendem Wassergehalte des
lzes an Steilheit mehr und mehr verlieren. Die Winkel, unter
lchen sich die Einzelkurven schneiden, betragen jedoch nur einige
ade, so daſs die gebrochene Linie im Ganzen nur wenig gekrümmt
scheint.

Ob thatsächlich die bezeichneten Schmelzpunkte mit den Über-
ngspunkten zusammenfallen, bezw. wieviel Temperaturgrade die Ab-
ichung beträgt, ist nicht mit Sicherheit festgestellt worden.

Die genaue Ermittelung der Einzelkurven würde gerade in der
ihe der Schmelzpunkte besondere Schwierigkeiten machen. Man
nnte die Löslichkeit eines Hydrats erheblich unterhalb des Schmelz-
nktes von wasserreicherem Salze verfolgen, ohne daſs innerhalb
hrerer Stunden ein merklicher Übergang in das letztere erfolgte.
rmutlich braucht der Übergang zu seiner Vollendung eine sehr
ıge Zeit, dem geringen Löslichkeitsunterschied der Salzmodi-
ationen entsprechend.

Der Einfluſs des Krystallwassers auf die Löslichkeit des Zink-
lorids, welcher für das erste Molekül Wasser bedeutend ist, ver-
ıgert sich also für die weiter eintretenden Wassermoleküle, so daſs
n wasserreicheren Hydraten beinahe die gleiche Löslichkeit zu-
mmt.

B. Zinkbromid.

Bis vor kurzer Zeit war dieses Salz nur in wasserfreiem Zu-
ınd bekannt. Beim Verdampfen einer durch Behandeln von Zink
er Zinkoxyd mit wässeriger Bromwasserstoffsäure erhaltenen Lösung
s Salzes entsteht eine krystallinische Masse, die wie das Zink-
lorid stets basisches Salz enthält. Neutrales Zinkbromid in Form
iner, harter Oktoëder erhält man durch Auskrystallisieren einer
ersättigten neutralen Lösung bei +38 bis 40°, die wie beim Zink-
lorid angegeben hergestellt wurde.

	Berechnet für $ZnBr_2$:	Gefunden: I.	II.
Zn	28.88	28.06	28.57 %
Br	71.12	70.50	— „
	100.00 %		

Das Salz ist aufserordentlich leicht zerfliefslich und löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu einer klaren Lösung.

Von Hydraten des Zinkbromids hat vor einigen Monaten LUBARSKY[1] ein solches mit 3 Mol. Wasser beschrieben. Als mir dies bekannt wurde, hatte ich bereits dasselbe Hydrat analysiert und aufser diesem noch ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser ermittelt.

Kühlt man eine 86%ige Lösung von wasserfreiem neutralen Zinkbromid auf 0° ab, so bleibt dieselbe bei ruhigem Stehen einige Stunden übersättigt. Dann beginnt eine Ausscheidung von Krystallen, die äufserst langsam wachsen; dieselben bestehen aus aneinandergelagerten rhombischen Tafeln. Regt man aber in der kalten, übersättigten Lösung die Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstab an, so entstehen kleine, einzelne, oktaëdrische Krystalle derselben Zusammensetzung, entsprechend der Verbindung $ZnBr_2 + 2H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
Zn	24.90	25.13	—	—	%
Br	61.30	60.82	—	—	„
H_2O	13.80	14.48	14.30	14.23	„
	100.00 %				

Das Salz ist an der Luft aufserordentlich leicht zerfliefslich, in gut geschlossenen Gefässen aber haltbar. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes darf man nur sehr wenig Substanz verwenden. Dieselbe schmilzt dann bei 37° zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich jedoch schnell trübt. Beim Erwärmen gröfserer Mengen ist der Schmelzprozefs unvollständig, denn es tritt während desselben bei etwa 36°, zumal beim Umrühren eine Ausscheidung eines Krystallpulvers von wasserfreiem Zinkbromid ein.

Läfst man eine 80%ige Lösung neutralen wasserfreien Zinkbromids einige Stunden in einer Kältemischung bei −25° ruhig stehen, so scheiden sich neben warzenförmigen Krystallmassen vereinzelte kleine nadelförmige Kryställchen aus. Die warzenförmigen Ausscheidungen bestehen vermutlich aus einem Kryohydrat. Der Schmelzpunkt des Eises in der Lösung liegt bei −22°. Leitet man

---

[1] *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 28, 470.

nun die Krystallisation so, daſs dieses soeben zum Schmelzen gebracht wird, so wachsen die nadelförmigen Kryställchen langsam zu ansehnlichen prismatischen Säulen aus. Dieselben in einem mit einer Kältemischung umgebenen Rohr abgesaugt und durch Abpressen mit kaltem Flieſspapier von der Lauge befreit, schmolzen bei -5^0 und entsprachen der Zusammensetzung $ZnBr_2 + 3H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Zn	23.30	23.52	—	— %
Br	57.34	57.10	—	— „
H_2O	19.36	—	20.10	19.71 „
	100.00 %			

Ein Hydrat dieser Zusammensetzung hat, wie bereits bemerkt, Lubarsky beschrieben. Der von ihm angegebene Schmelzpunkt $-2^1/_2{}^0$ ist nach meinen Beobachtungen zu hoch. Ganz reine Substanz der verschiedensten Herstellung schmolz stets bei -5^0.

Man kann also für das Zinkbromid leicht die drei Zustände $ZnBr_2$, $ZnBr_2 + 2H_2O$, $ZnBr_2 + 3H_2O$ beobachten. Ein Monohydrat habe ich nicht auffinden können, ebensowenig Hydrate mit $1^1/_2$ oder $2^1/_2$ Mol. Wasser, welche den betreffenden Hydraten des Zinkchlorids entsprechen würden.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen ergaben folgende Resultate, die von den Etard'schen Bestimmungen durch einen Mehrgehalt von 3 bis 11 % Salz abweichen.

Siehe die Tabelle auf S. 250.

Die Löslichkeit ist also entsprechend den drei Zuständen: $ZnBr_2$, $ZnBr_2 + 2H_2O$, $ZnBr_2 + 3H_2O$ eine veränderliche.

Die Löslichkeitskurven (Fig. 1) schneiden sich im Gegensatz zu den Angaben Etards, der als Kurve eine gerade Linie angiebt, bei -8^0 und $+35^0$ unter beträchtlichem Winkel. Eine Weiterführung der Kurven, sowohl des wasserfreien Salzes unterhalb $+35^0$ als des Dihydrats unterhalb -8^0, war nicht ausführbar, da die Aufnahme von Wasser unter Bildung des Di-, bezw. Trihydrats so schnell erfolgt, daſs Löſslichkeitsbestimmungen unmöglich waren. Die stabilen Zustände entsprechen bis -8^0 dem Salz mit $3H_2O$, von -8^0 bis $+35^0$ dem Salz mit $2H_2O$, darüber dem Anhydrid.

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	Gramm $ZnBr_2$ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. $ZnBr_2$	
$ZnBr_2 + 3H_2O$	-15^0	77.13	3.70	
„	-10^0	78.45	3.43	
„	-5^0	80.64	3.00	Schmpkt.
$ZnBr_2 + 2H_2O$	-8^0	79.06	3.31	
„	0^0	79.55	3.21	
„	$+13^0$	80.76	2.98	
„	$+25^0$	82.46	2.66	
„	$+30^0$	84.08	2.36	
„	$+37^0$	86.20	2.00	Schmpkt.
$ZnBr_2$	$+35^0$	85.45	2.13	
„	$+40^0$	85.53	2.11	
„	$+60^0$	86.08	2.02	
„	$+80^0$	86.57	1.94	
„	$+100^0$	87.05	1.86	

C. Zinkjodid.

Auch das Zinkjodid war bis vor kurzer Zeit nur in wasserfreiem Zustande bekannt. Vor einigen Monaten hat LUBARSKY[1] ein Hydrat mit 4 Mol. Wasser beschrieben. Ein solches habe ich nicht auffinden können, dagegen ist es gelungen, ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser darzustellen.

Aus einer bei 100^0 gesättigten Lösung, entsprechend einem Gehalt von ca. 83.5 %, von wasserfreiem neutralen Zinkjodid erhält man bei Zimmertemperatur das Anhydrid ZnJ_2. Geschieht die Abkühlung der übersättigten Lösung aber bei -8^0, so scheiden sich nach einigen Stunden Krystalle ab, die wie das wasserreichere Zinkbromid gewonnen und analysiert wurden. Dieselben haben die Zusammensetzung: $ZnJ_2 + 2H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
Zn	18.31	18.17	—	—	%
J	71.55	71.35	—	—	„
H_2O	10.14	—	11.05	10.38	„
	100.00 %				

[1] *Journ. russ. chem. Ges.* **28**, 470.

Das Salz bildet bei langsamem Ausscheiden prismatische Säulen, ; an der Luft leicht zerfliefslich und bei gewöhnlicher Temperatur .ch im geschlossenen Rohr nicht haltbar.

Erwärmt man dasselbe im Schmelzröhrchen, so geht eine Umtzung, ohne dafs vollständiges Schmelzen eintritt, bei ca. 27° vor :h. Das ausgeschiedene Salz ist wasserfreies Zinkjodid.

Die Umsetzung des Hydrats geht äufserst leicht von statten; schon i 0° ist die Neigung vorhanden, zu zerfallen, denn man kann durch ören der Krystallisation, auch wenn schon wasserhaltige Krystalle ›rhanden sind, die Umsetzung in wasserfreies Salz sofort hervorfen. Zur Gewinnung und Erhaltung reiner Substanz ist daher ne niedrige Temperatur erforderlich.

Ein wasserreicheres Hydrat konnte nicht erhalten werden, selbst :im Abkühlen übersättigter Lösungen auf —30° während mehrerer unden.

Die Löslichkeit des Dihydrats und des Anhydrids wurde beimmt mit folgendem Ergebnis.

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	Gramm ZnJ_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. ZnJ_2	
$ZnJ_2 + 2H_2O$	−10°	80.50	4.29	
„	− 5°	80.77	4.22	
„	0°	81.16	4.12	
„	+10°	82.06	3.87	
„	+22°	83.12	3.60	
„	+27°	89.52	3.00	Schmelzpkt.
ZnJ_2	0°	81.11	4.13	
„	+18°	81.20	4.10	
„	+40°	81.66	3.98	
„	+60°	82.37	3.79	
„	+80°	83.05	3.63	
„	+100°	83.62	3.48	

ETARD giebt den Salzgehalt der Lösung bei —5° auf 74% ı, bei den höheren Temperaturen erhielt er den meinen annähernde 'erte.

Die Bestimmungen der Löslichkeit des Hydrats oberhalb 0° ufsten wegen der leichten Spaltung desselben in sehr kurzer Zeit,) bezw. 4 Min., bewerkstelligt werden, so dafs die Zahlen wohl

etwas zu niedrig ausgefallen sein dürften. Andererseits ist die Verfolgung der Kurven des wasserfreien Zinkjodids unterhalb 0° nicht gelungen, da stets eine Wasseraufnahme stattgefunden hatte. Bis 0° ist also das Salz mit 2 Mol. Wasser, oberhalb 0° das Anhydrid im Zustande der Stabilität. Einen Knick der Kurve bei +17°, den ETARD gefunden, konnte ich nicht bestätigen.

Die erhaltenen Löslichkeitskurven sind in Fig. 1 zusammengestellt; dieselben schliefsen sich den Beobachtungen von DE COPPET[1] über die Löslichkeit der Alkalihalogene an. Wie bei diesen ist die Löslichkeit der wasserhaltigen Modifikationen mit wachsender Temperatur eine schnell zunehmende, während diejenige der wasserfreien Salze beinahe proportional der Temperatur wächst. Die Kurven der letzteren laufen in fast gerader Richtung, schwach aufwärts gekrümmt, auf den Schmelzpunkt der Verbindung zu. Dieser bleibt während des ganzen Verlaufes der Kurven insofern mafsgebend, als dem Zinkchlorid mit dem niedrigsten Schmelzpunkte (262°) überall die gröfste, dem Jodzink mit dem Schmelzpunkte: 446° die geringste Löslichkeit zukommt, während das Bromid mit dem Schmelzpunkt: 394° in der Mitte steht.

Diese Regelmäfsigkeit würde vermutlich sich auch auf die niedrigeren Temperaturen ausdehnen, wenn nicht die auftretenden schwerer löslichen Hydrate der Stabilität des Anhydridsystems ein Ende bereiteten. Infolge dieser wechselnden Hydratzustände hört hier die Vergleichbarkeit auf, und die einzelnen Salze wechseln bei verschiedenen Temperaturen ihren Ort in der Reihenfolge der Löslichkeit je nach der Zusammensetung und den Eigenschaften der gerade vorhandenen Hydrate.

Man kann aus diesem Beispiel ersehen, wie sehr das „Krystallwasser“ die Natur der Verbindungen zu verändern vermag, und wie unrichtig es ist, dasselbe als einen nebensächlichen Bestandteil der Salze zu betrachten.

Ein naheliegender Vergleich der Zinksalze mit den analogen Salzen verwandter Metalle, z. B. des Magnesiums, scheitert ebenfalls am „Krystallwasser“. Die Halogenverbindungen dieses Metalls bilden mit 6 und 8 Mol. Wasser krystallisierte Hydrate, während die gleiche Menge Wasser mit den entsprechenden Zinksalzen ungesättigte Lösungen ergiebt.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* (1883) **30**, 411.

BODLÄNDER[1], welcher vor kurzer Zeit eine Beziehung der Löslichkeit von Salzen zu ihrer Bildungswärme gefunden hat, erwähnt in seinen Tabellen auch die Halogensalze des Zinks, ohne jedoch für die beobachtete Löslichkeit numerische Werte einzusetzen. Da man es bei Zimmertemperaturen für das Zinkchlorid mit Hydraten zu thun hat, für welche BODLÄNDER's Regeln nur beschränkte Gültigkeit haben, so sei hier nochmals daran erinnert, dafs die Löslichkeiten der 3 Salze von etwa 35° ab eindeutig und mit einander vergleichbar sind.

II. Cadmiumsalze.

A. Cadmiumchlorid.

Das wasserfreie Cadmiumchlorid verbindet sich, wie das Zinkchlorid, unter Wärmeentwickelung mit Wasser unter Bildung von Hydraten. Nach VON HUAER[2] existiert ein solches mit 2 Mol. Wasser. PICKERING[3] und COHEN[4] haben ein Hydrat mit 1 Mol. Wasser erhalten. Es ist mir nicht gelungen, das erstere Salz wiederzugewinnen; dagegen habe ich aufser dem Monohydrat die beiden Hydrate: $CdCl_2 + 2^1/_2 H_2O . CdCl_2 + 4H_2O$ zu isolieren vermocht.

Läfst man eine 58%ige Lösung von Cadmiumchlorid bei 38 bis 40° verdunsten, so scheiden sich lange, seidenglänzende, durch die ganze Flüssigkeit reichende Nadeln ab von der Zusammensetzung $CdCl_2 + H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
Cd	55.72	55.71	55.70	— %
Cl	35.33	—	—	— „
H_2O	8.95	—	—	9.32 „
	100.00 %			

Das Salz verliert seinen Wassergehalt bei 100° nur langsam; erst bei 120—130° ist eine schnelle und vollständige Entwässerung zu erreichen.

Beim Auskrystallisieren einer der obigen gleich konz. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entstehen grofse, durchsichtige, schiefwinkelige Krystalle, die des öftern säulenförmig ausgebildet sind,

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 1. 55.
[2] *Wiener Akad. Ber.* **13**, 449. **15**, 23. **17**, 331.
[3] *Journ. Chem. Soc.* 1887, 75.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 71.

meist aber einzelne vollkommen entwickelte Krystalle darstellen; dieselben wachsen beim freiwilligen Verdunsten zu einer Gröfse von mehreren Centimetern aus; an der Luft verwittern sie leicht, ohne zu zerfallen.

Zur Analyse gelangten einerseits vollkommen klare Krystalle, bei denen ein Einschlufs von Wasser sicher nicht vorhanden war, andererseits solche, bei denen sich schon stark verwitterte Stellen zeigten. Die Zusammensetzung derselben entsprach der Formel: $CdCl_2 + 2^1/_2 H_2O$.

	Berechnet für $CdCl_2 + 2H_2O$:	Berechnet für $CdCl_2 + 2^1/_2H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	
Cd	51.15	49.12	—	—	49.11	48.91	—	%
Cl	32.40	31.14	—	—	31.07	—	—	„
H_2O	16.45	19.74	19.81	19.70	—	—	18.90	„
	100.00	100.00 %						

Nach diesen Zahlen ist es unzweifelhaft, dafs das Salz $2^1/_2$ Mol. Wasser enthält.

Herr Dr. Fock hatte die Güte, Krystalle dieser Verbindung einer Messung zu unterziehen; die mir freundlichst mitgeteilten Resultate füge ich hier an.

$$CdCl_2 + 2^1/_2H_2O.$$

Krystallsystem: monoklin

$$a:b:c = 1.774 : 1 : 1.1124$$
$$\beta = 84^0\ 12.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} OP$, $a = \{100\} \infty P \infty$, $b = \{010\} \infty P \infty$, $p = \{111\} - P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$ und $n = \{210\} \infty P2$.

Die Krystalle sind bis zu mehreren Centimetern grofs und zeigen unter einander meist recht verschiedenen Habitus. Von den angegebenen Formen treten $p = \{111\}$, $o = \{\bar{1}11\}$ und $c = \{001\}$ regelmäfsig auf, und zwar gewöhnlich gleichmäfsig vorherrschend, nicht selten freilich auch in verzerrter Ausbildung. Die Pinakone $a\{100\}$ und $b = \{010\}$ erscheinen dagegen mehr untergeordnet oder fehlen auch wohl ganz.

Das Prisma $n = \{210\}$ wurde nur an zwei Individuen in geringer Ausdehnung aufgefunden.

Beobachtet:	Berechnet:
$c:p=(001):(111)=52^\circ\ 58'$	—
$c:o=(001):(\bar{1}11)=58^\circ\ 5'$	—
$p:o=(111):(\bar{1}11)=64^\circ\ 39'$	—
$p:p=(111):(1\bar{1}1)=74^\circ\ 54'$	$74^\circ\ 57'$
$o:o=(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)=80^\circ\ 25'$	$80^\circ\ 38'$
$c:a=(001:(100)=84^\circ\ 19'$	$84^\circ\ 12'$
$p:a=(111):(100)=54^\circ\ 58'$	$54^\circ\ 54'$
$o:a=(\bar{1}11):(\bar{1}00)=60^\circ\ 15'$	$60^\circ\ 27'$
$m:m=(210):(2\bar{1}0)=60^\circ\ 25'$	$60^\circ\ 43'$
$m:c=(210):(001)=85^\circ\ 10'$	$85^\circ\ 0'$
$m:p=(210):(111)=41^\circ\ 17'$	$41^\circ\ 11'$
$m:p=(210):(1\bar{1}1)=84^\circ\ 15'$	$84^\circ\ 21'$
$m:o=(\bar{2}10):(\bar{1}11)=36^\circ\ 41'$	$36^\circ\ 31'$
$m:o=(\bar{2}10):(\bar{1}\bar{1}1)=79^\circ\ 2'$	$79^\circ\ 7^1/_2$,

Spaltbarkeit deutlich nach $c\{001\}$.

Ebene der optischen Axen: Symmetrieebene.

Erste Mittellinie angenähert normal zu $c\{001\}$, wenige Grade nach vorn im stumpfen Winkel β geneigt.

$2\ E=$ ca. 100° in Luft.

$2\ E=53^\circ\ 30'$ in Glas für Na-Licht. (Fuess-Adam'scher Apparat). Dispersion der Axen nicht merklich.

Überläfst man eine 50—52% wasserfreien Salzes enthaltende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung, so entstehen Drusen derber Nadeln, die beim Berühren mit einem Glasstab oder Umschütteln der Lösung sich schnell umsetzen in kleine Kryställchen der obenerwähnten rhombischen Form. Es liegt also hier eine äufserst labile Form eines Salzes, vor und es gelingt auch nicht immer, dasselbe zu erhalten. Die Isolierung der Krystalle ist daher erschwert, und die Zahlen der Analyse nur annähernd genau. Die Krystalle wurden schnell aus der Lösung genommen und zwischen Fliefspapier möglichst von der Mutterlauge befreit. Dieselben enthielten:

21.86, 21.74, 21.41, 21.10% Wasser.

Es ist anzunehmen, dafs der Wassergehalt etwas zu hoch gefunden wurde und dem Salz die Zusammensetzung $CdCl_2 + 2^1/_2 H_2O$ zukommt. Es liegen dann 2 isomere Modifikationen desselben Hydrats vor. Beide verwittern an trockner Luft sehr leicht und gehen erwärmt

bei 36—38° ohne zu schmelzen unter Abscheidung von Wasser in das Hydrat mit 1 Mol. Wasser über.[1]

Zur Darstellung des Cadmiumchlorids mit 4 Mol. Wasser kühlt man eine 56—58 %ige Lösung wasserfreien Salzes auf —10° ab. Nach einiger Zeit beginnt eine Ausscheidung durchsichtiger, prismatischer Krystalle, die zu ansehnlicher Gröfse auswachsen. Dieselben in einer Kältemischung gut abgesaugt, zwischen kaltem Fliefspapier sorgfältig geprefst, ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung $CdCl_2 + 4H_2O$.

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
Cd	43.92	43.18	43.33	—	—	%
Cl	27.84	27.18	—	—	—	„
H_2O	28.24	—	29.35	29.08	28.89	„
	100.00					

Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerfliefslich und zerfallen zugleich unter Abscheidung kleiner Nadeln, die sich beim Reiben in die rhombischen Kryställchen von $CdCl_2 + 2^1/_2 H_2O$ umlagern.

Das Cadmiumchlorid schliefst sich also hinsichtlich seiner Hydrate dem Zinkchlorid an; in beiden Fällen bestehen die Hydrate mit 1 und $2^1/_2$ Mol. Wasser; dagegen konnte für Hydrate mit $1^1/_2$ oder mit 2 Mol. Wasser kein Anhalt gefunden werden. Die Existenz einer Modifikation mit 4 Mol. Wasser, welche beim Cadmiumchlorid nachgewiesen wurde, erscheint auch für das Zinkchlorid nicht ganz ausgeschlossen.

Ein Hydrat des Cadmiumchlorids mit 5 Mol. Wasser, das von Worobjew[2] vor einigen Monaten beschrieben, welches oberhalb

[1] Es mufs betont werden, dafs die genaue Bestimmung des Krystallwassergehaltes leicht löslicher Salze eine recht schwierige Aufgabe ist, besonders dann, wenn Bruchteile von Molekülen in Frage kommen. Der Gehalt von $2^1/_2$ Mol. Wasser ist gewählt worden, weil er, in naher Übereinstimmung mit den analytischen Resultaten, dem möglichst einfachen Fall entspricht, dafs auf 2 Mol. Salz 5 Mol. Wasser kommen. Denkt man aber an das Cadmiumsulfat, wie oft dasselbe analysiert werden mufste, bevor der Gehalt $2^2/_3$ Mol. Wasser anerkannt wurde, so erscheint es auch nicht ganz ausgeschlossen, dafs die Verhältnisse liegen wie bei diesem Salz, also 1 Mol. Cadmiumchlorid mit $2^2/_3$ Mol. Wasser vereinigt sind. Der Unterschied beider Wassergehalte würde nur $^1/_{18}$ betragen.

[2] *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 28, 458.

l.5 in ein solches mit 2 Mol. H_2O. übergehen ... ich nicht
ıffinden können.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes:

Es enthielten die gesättigten Lösungen:

von	bei t	Gramm $CdCl_2$ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. $CdCl_2$
$CdCl_2+4H_2O$	− 9°	43.58	13.16
„	0°	49.39	10.42
„	+ 10°	55.58	8.12
„	+ 15°	59.12	7.03
$CdCl_2+2^1/_2H_2O$ (rhombisch)	− 10°	44.35	12.76
„	0°	47.37	11.15
„	+ 18°	52.53	9.15
„	+ 30°	56.27	7.90
„	+ 36°	57.91	7.39
$CdCl2+1H_2O$	+ 10°	57.47	7.52
„	+ 20°	57.35	7.56
„	+ 40°	57.51	7.51
„	+ 60°	57.77	7.43
„	+ 80°	58.41	7.24
„	+100°	59.52	6.90

Da bei 110° der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt, Be-
immungen der Löslichkeit also bei höherem Druck vorgenommen
ırden müssen, ist von einer Weiterführung der Kurve abgesehen
ırden. Die Versuche, die Löslichkeit des Anhydrids unterhalb
)0° zu bestimmen, führten zu keinem Resultat, da jedesmal Auf-
ıhme von Krystallwasser unter Bildung von Monohydrat stattge-
nden hatte.

ETARD bezieht seine Löslichkeitsbestimmungen auf wasserfreies
ılz, ohne die Existenz der Hydrate zu erwähnen; er gelangt zu
ner unregelmäſsig gekrümmten Linie ohne Schnittpunkte, deren
erlauf und deren Knicke keineswegs in Übereinstimmung sind mit
ın von mir erhaltenen Ergebnissen.

Die Schnittpunkte der in Fig. 2 aufgeführten Kurven liegen bei
-5° und +34°. Die Stabilität der Salzmodifikationen kommt dem-
ıtsprechend bis —5° dem Tetrahydrat, von —5° bis +34° dem
ılz mit $2^1/_2$ Mol. Wasser, darüber dem Monohydrat zu.

bei 36—38° ohne zu schmelzen unter Abscheidung von Wasser in das Hydrat mit 1 Mol. Wasser über.[1]

Zur Darstellung des Cadmiumchlorids mit 4 Mol. Wasser kühlt man eine 56—58%ige Lösung wasserfreien Salzes auf —10° ab. Nach einiger Zeit beginnt eine Ausscheidung durchsichtiger, prismatischer Krystalle, die zu ansehnlicher Gröfse auswachsen. Dieselben in einer Kältemischung gut abgesaugt, zwischen kaltem Fliefspapier sorgfältig geprefst, ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung $CdCl_2 + 4H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
Cd	43.92	43.18	43.33	—	—	%
Cl	27.84	27.18	—	—	—	„
H_2O	28.24	—	29.35	29.08	28.89	„
	100.00					

Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerfliefslich und zerfallen zugleich unter Abscheidung kleiner Nadeln, die sich beim Reiben in die rhombischen Kryställchen von $CdCl_2 + 2^1/_2 H_2O$ umlagern.

Das Cadmiumchlorid schliefst sich also hinsichtlich seiner Hydrate dem Zinkchlorid an; in beiden Fällen bestehen die Hydrate mit 1 und $2^1/_2$ Mol. Wasser; dagegen konnte für Hydrate mit $1^1/_2$ oder mit 2 Mol. Wasser kein Anhalt gefunden werden. Die Existenz einer Modifikation mit 4 Mol. Wasser, welche beim Cadmiumchlorid nachgewiesen wurde, erscheint auch für das Zinkchlorid nicht ganz ausgeschlossen.

Ein Hydrat des Cadmiumchlorids mit 5 Mol. Wasser, das von Worobjew[2] vor einigen Monaten beschrieben, welches oberhalb

[1] Es mufs betont werden, dafs die genaue Bestimmung des Krystallwassergehaltes leicht löslicher Salze eine recht schwierige Aufgabe ist, besonders dann, wenn Bruchteile von Molekülen in Frage kommen. Der Gehalt von $2^1/_2$ Mol. Wasser ist gewählt worden, weil er, in naher Übereinstimmung mit den analytischen Resultaten, dem möglichst einfachen Fall entspricht, dafs auf 2 Mol. Salz 5 Mol. Wasser kommen. Denkt man aber an das Cadmiumsulfat, wie oft dasselbe analysiert werden mufste, bevor der Gehalt $2^2/_3$ Mol. Wasser anerkannt wurde, so erscheint es auch nicht ganz ausgeschlossen, dafs die Verhältnisse liegen wie bei diesem Salz, also 1 Mol. Cadmiumchlorid mit $2^2/_3$ Mol. Wasser vereinigt sind. Der Unterschied beider Wassergehalte würde nur $^1/_{16}$ betragen.

[2] *Journ. russ. phys. chem. Ges.* **28**, 458.

21.5 in ein solches mit 2 Mol. H_2O überge[illegible]ich nicht auffinden können.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes:

Es enthielten die gesättigten Lösungen:

von	bei t	Gramm $CdCl_2$ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. $CdCl_2$
$CdCl_2 + 4H_2O$	$-\ 9^0$	43.58	13.16
„	0^0	49.39	10.42
„	$+\ 10^0$	55.58	8.12
„	$+\ 15^0$	59.12	7.03
$CdCl_2 + 2^1/_2H_2O$ (rhombisch)	$-\ 10^0$	44.35	12.76
„	0^0	47.87	11.15
„	$+\ 18^0$	52.53	9.15
„	$+\ 30^0$	56.27	7.90
„	$+\ 36^0$	57.91	7.39
$CdCl2 + 1H_2O$	$+\ 10^0$	57.47	7.52
„	$+\ 20^0$	57.35	7.56
„	$+\ 40^0$	57.51	7.51
„	$+\ 60^0$	57.77	7.43
„	$+\ 80^0$	58.41	7.24
„	$+100^0$	59.52	6.90

Da bei 110^0 der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt, Bestimmungen der Löslichkeit also bei höherem Druck vorgenommen werden müssen, ist von einer Weiterführung der Kurve abgesehen worden. Die Versuche, die Löslichkeit des Anhydrids unterhalb 100^0 zu bestimmen, führten zu keinem Resultat, da jedesmal Aufnahme von Krystallwasser unter Bildung von Monohydrat stattgefunden hatte.

Etard bezieht seine Löslichkeitsbestimmungen auf wasserfreies Salz, ohne die Existenz der Hydrate zu erwähnen; er gelangt zu einer unregelmäſsig gekrümmten Linie ohne Schnittpunkte, deren Verlauf und deren Knicke keineswegs in Übereinstimmung sind mit den von mir erhaltenen Ergebnissen.

Die Schnittpunkte der in Fig. 2 aufgeführten Kurven liegen bei -5^0 und $+34^0$. Die Stabilität der Salzmodifikationen kommt dementsprechend bis -5^0 dem Tetrahydrat, von -5^0 bis $+34^0$ dem Salz mit $2^1/_2$ Mol. Wasser, darüber dem Monohydrat zu.

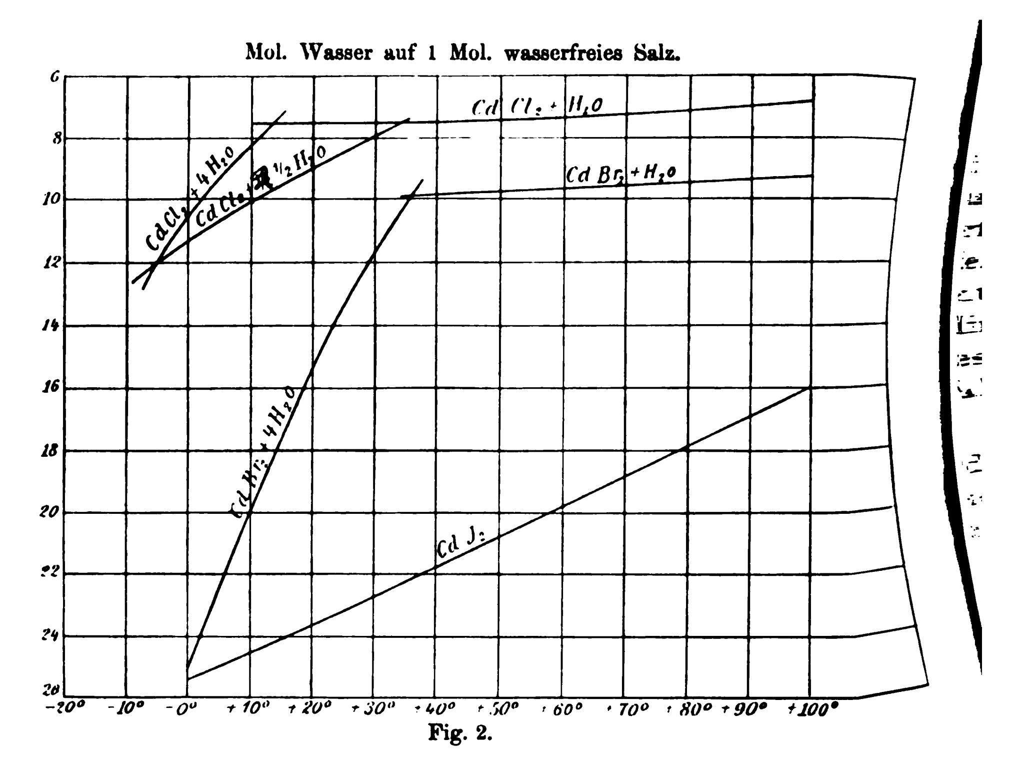


Fig. 2.

E. Cohen[1] hat bei seinen Bestimmungen der Umwandlungs-temperaturen auf elektrischem Wege den Übergangspunkt zum Monohydrat bei 34.10° gefunden, Kooy[2] dilatometrisch bei 33—33.72°. Die Bestimmung des Übergangspunktes durch Löslichkeit stimmt also mit dem Werte Cohen's gut überein.

Während das Tetrahydrat noch bis +15° im labilen Zustande verfolgt werden kann, geht die Spaltung des rhombischen 2½- Salzes oberhalb 36° äufserst schnell vor sich, so dafs eine Weiter-führung der Kurve nicht möglich ist. Dagegen ist die Aufnahme von Wasser durch das Monohydrat nicht sehr energisch, so dafs man die Löslichkeit dieses im labilen Zustande bis +10° noch gut bestimmen kann.

Man gelangt so bei +12° zu einem Schnittpunkte der Kurven der beiden labilen Salzmodifikationen. Ein direkter Übergang

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 17.
[2] Ebendaselbst.

des Monohydrats in das Tetrahydrat oder umgekehrt, der hiernach nicht unmöglich erscheint, konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Eine Bestimmung der Löslichkeit der nadelförmigen Modifikation des Salzes mit $2^1/_2$ Mol. Wasser war nicht ausführbar, da der Übergang in das rhombische Salz beim Schütteln zu schnell erfolgt. Die Lösung, welche von den während einiger Stunden bei derselben Temperatur ausgeschiedenen Nadeln entnommen wurde, enthielt 54.35 % $CdCl_2$. In dieser Lösung schieden sich nach einigen Minuten freiwillig die leicht erkennbaren, kompakten Kryställchen des rhombischen Salzes aus, dessen gesättigte Lösung etwa 2 % Salz weniger enthält.

Man hat es also mit 2 isomeren Modifikationen des Hydrats $CdCl_2 + 2^1/_2 H_2O$ zu thun, von welchen die eine, die nadelförmige, leichter löslich und labil, die andere, die rhombische, schwerer löslich und bei Zimmertemperatur stabil ist.

Die stabile rhombische Form ist durch die oben zitierte krystallographische Untersuchung des Herrn Fock definiert worden. Es ist wahrscheinlich, dafs die meisten früheren Forscher, welche sich mit dem Cadmiumchlorid beschäftigten, diese Modifikation in Händen gehabt haben unter der falschen Voraussetzung, dafs sie nur 2 Mol. Wasser enthalte. Insbesondere gilt dies für die Untersuchung von E. Cohen. Andererseits ist aber früher unter derselben Voraussetzung auch schon die labile Modifikation beobachtet worden. Herr Fock hat mich darauf aufmerksam gemacht, dafs er bereits im Jahre 1891[1] Krystalle des Cadmiumchlorids beschrieben hat, welche allem Anscheine nach mit der jetzt gefundenen nadelförmigen labilen Modifikation identisch sind. Die damals gemachte Annahme, dafs die Substanz 2 Mol. Wasser enthalte, bedarf daher der Berichtigung.

Wie schon lange bekannt ist, besitzen die Cadmiumsalze Neigung zur Bildung komplexer Moleküle; man kann z. B. die von so vielen Seiten, zuletzt von Mylius und Funk,[2] sowie Kohnstamm und Cohen[3] festgestellte Formel des Cadmiumsulfats, $CdSO_4 + {}^8/_3 H_2O$, nicht anders verstehen als unter der Annahme, dafs das Molekül des festen Salzes 3 Mol. $CdSO_4$ in Verbindung mit 8 Mol. Wasser

---

[1] *Zeitschr. Krystallographie* (1891) **19**, 5.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 824.

[3] *Ann. Phys. Chem.* (1898) **65**, 344.

enthält. Die Existenz der Verbindung $CdCl_2 + 2^1/_2 H_2O$ beweist, dafs auch das Hydrat des Cadmiumchlorids aus mindestens zwei Teilmolekülen zusammengesetzt ist; die Formel wird dann $(CdCl_2)_2 + 5H_2O$.

Man wird diese Annahme auch für das Hydrat $CdCl_2 + H_2O$ und für das Anhydrid machen müssen, denn es ist nicht wahrscheinlich, dafs bei dem Austritt von Wasser das Molekül gespalten wird.

Das Gleiche gilt aber auch für das Zinkchlorid, da hier die Existenz, sowohl von $(ZnCl_2)_3 + 5H_2O$ als von $(ZnCl_2)_3 + 3H_2O$ festgestellt ist.

B. Cadmiumbromid.

Cadmiumbromid ist wasserfrei und als Tetrahydrat bekannt. Letzteres krystallisiert aus konzentrierten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in langen, derben Nadeln aus, die in Berührung mit der gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur stabil sind, an trockener Luft aber schnell verwittern. Beim Erwärmen derselben ist bei 36—38° eine deutliche Umbildung wahrzunehmen, ohne dafs vollständige Schmelzung eintritt. Läfst man daher eine Lösung oberhalb 38° zur freiwilligen Verdunstung stehen, so erhält man nicht mehr das Tetrahydrat, sondern lange, seidenglänzende Nadeln mit einen Wassergehalt, welcher einer Verbindung $CdBr_2 + H_2O$ entspricht.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
H_2O	6.21 %	8.21	6.87	6.54 %

In Berührung mit Wasser geht dasselbe unterhalb 36° aufserordentlich leicht in das Tetrahydrat über. Erwärmt verliert es bei 100° nur sehr langsam, bei 145° leicht und vollständig sein Krystallwasser.

Die sorgfältigsten Versuche, ein dem Cadmiumchlorid mit $2^1/_2 H_2O$ analoges Hydrat des Bromids zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Es ist jedoch gelungen, aus den gemischten Lösungen beider Salze Krystalle mit $2^1/_2$ Mol. Wasser zu erhalten, welche sowohl Chlorid, als Bromid enthalten; es würde nahe liegen, sie als isomorphe Mischung beider zu betrachten und anzunehmen, dafs auch das Bromid selbst im stande ist, in der Modifikation mit $2^1/_2$ Mol. Wasser aufzutreten, dafs diese Form aber erst einigermafsen beständig wird, wenn die Substanz einen Gehalt an Chlorid

besitzt. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dafs bereits aus Lösungen, welche auf 2 Teile Bromid 1 Teil Chlorid enthalten, die Krystalle mit $2^1/_2$ Mol. Wasser gewonnen werden können. Gleichwohl hat man es hier nicht mit isomorphen Mischungen, sondern mit einer bestimmten Doppelverbindung von der Zusammensetzung $(CdCl_2, CdBr_2) + 5H_2O$ zu thun, denn die aus Lösungen mit wechselndem Verhältnis von Chlorid und Bromid gewonnenen Krystalle hatten stets die gleiche Zusammensetzung.

Berechnet für $(CdCl_2, CdBr_2)+5H_2O$:		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Cd	41.10	40.38	40.51	41.26	—	—	—	%
Cl	13.03	13.10	—	—	—	—	—	„
Br	29.36	28.64	—	—	—	—	—	„
H_2O	16.50	17.50	—	—	17.27	17.02	16.89	„
	100.00 %							

Die Form dieses Doppelsalzes scheint der labilen Form des Chlorids $CdCl_2 + 2^1/_2H_2O$ zu entsprechen.

Ähnliche Erfahrungen wie hier sind von V. THOMAS[1] mit den gemischten Halogensalzen des Bleis gemacht worden, da es ihm gelang, die Existenz der Doppelverbindungen PbClBr und PbClJ festzustellen.

Die Löslichkeitsbestimmungen führten zu folgenden, den ETARD'schen Versuchen gleichkommenden Resultaten:

Es enthielt die gesättigte Lösung:

von	bei t	Gramm $CdBr_2$ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. $CdBr_2$
$CdBr_2 + 4H_2O$	0°	37.92	24.74
„	+ 18°	48.90	16.10
„	+ 30°	56.90	11.45
„	+ 38°	61.84	9.32
$CdBr_2 + H_2O$	+ 35°	60.29	9.95
„	+ 40°	60.65	9.80
„	+ 45°	60.75	9.76
„	+ 60°	61.10	9.62
„	+ 80°	61.29	9.54
„	+ 100°	61.63	9.41

[1] *Compt. rend.* **126**, 1349. *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **19**, 488. 598.

Der Schnittpunkt der Kurven (Fig. 2) liegt also bei $+36^0$, bei welcher Temperatur die Stabilität von dem einen auf das andere System übergeht. Oberhalb 100° waren Bestimmungen bei athmosphärischem Druck nicht ausführbar, da auch hier wie beim Chlorid der Siedepunkt der Lösung bald erreicht war.

C. Cadmiumjodid.

Cadmiumjodid ist nur als wasserfreies Salz bekannt. Alle Versuche, durch Abkühlen übersättigter Lösungen krystallisierte Hydrate zu gewinnen, hatten keinen Erfolg. Die Existenz derselben mufs daher bezweifelt werden.

Die gesättigte Lösung enthält in naher Übereinstimmung mit den von ETARD und von KREMERS gefundenen Werten:

bei	Gramm CdJ_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdJ_2
0°	44.39	25.41
18°	46.02	23.85
50°	49.35	20.87
75°	52.65	18.29
100°	56.08	15.92

Ein Vergleich der Cadmiumhalogensalze unter einander liefs bisher nur die Verschiedenheiten erkennen; das Chlorid sollte mit 2 Mol., das Bromid mit 4 Mol., das Jodid wasserfrei auftreten.

Während die Vergleichung der wasserreicheren Hydrate thatsächlich viel Analogien bietet, ergiebt die Kurvenzeichnung (Fig. 2), dafs hinsichtlich der Löslichkeit der Monohydrate des Chlorids und Bromids ein auffälliger Parallelismus vorhanden ist. Die Kurven würden bei dem Übergang zum Anhydrid jenseits 100° nur wenig gebrochen werden, denn ihr Verlauf hat bereits die Richtung nach dem Schmelzpunkt der anhydrischen Salze.

Das Chlorid mit dem niedrigeren Schmelzpunkt 541° bleibt vermutlich auch bei den höheren Temperaturen leichter löslich als das Bromid vom Schmelzpunkt 571°, so dafs der Parallelismus gewahrt bleibt.

Anders verhält sich das Jodid. Dieses anhydrisch auftretende Salz hat zwar von allen 3 Verbindungen den niedrigsten Schmelz-

ınkt (404°), aber bei Zimmertemperatur die geringste Löslichkeit. ieses Verhältnis wird sich offenbar ändern, je mehr man sich dem hmelzpunkt nähert; aus dem steilen Verlauf der Jodidkurve kann ın schon ersehen, dafs dieselbe bei einer ziemlich hoch gelegenen ımperatur die Kurven der beiden anderen Salze kreuzen wird.

Auf dem Gebiete der Beobachtung verhalten sich die Halogenlze des Cadmiums denjenigen des Zinks insofern ähnlich, als die islichkeit vom Jodid über das Bromid zum Chlorid wächst; die ırbindungen des Cadmiums erinnern aber andererseits an die tsprechenden Quecksilbersalze, welche bei höheren Temperaturen enfalls eine schnelle Näherung der Löslichkeitskurven beobachten ssen.

Charlottenburg, Physikalisch-technische Reichsanstalt, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1899.

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	Gramm $ZnBr_2$ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. $ZnBr_2$	
$ZnBr_2 + 3H_2O$	-15^0	77.13	3.70	
„	-10^0	78.45	3.43	
„	-5^0	80.64	3.00	Schmpkt.
$ZnBr_2 + 2H_2O$	-8^0	79.06	3.31	
„	0^0	79.55	3.21	
„	$+13^0$	80.76	2.98	
„	$+25^0$	82.46	2.66	
„	$+30^0$	84.08	2.36	
„	$+37^0$	86.20	2.00	Schmpkt.
$ZnBr_2$	$+35^0$	85.45	2.13	
„	$+40^0$	85.53	2.11	
„	$+60^0$	86.08	2.02	
„	$+80^0$	86.57	1.94	
„	$+100^0$	87.05	1.86	

C. Zinkjodid.

Auch das Zinkjodid war bis vor kurzer Zeit nur in wasserfreiem Zustande bekannt. Vor einigen Monaten hat LUBARSKY[1] ein Hydrat mit 4 Mol. Wasser beschrieben. Ein solches habe ich nicht auffinden können, dagegen ist es gelungen, ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser darzustellen.

Aus einer bei 100^0 gesättigten Lösung, entsprechend einem Gehalt von ca. 83.5 %, von wasserfreiem neutralen Zinkjodid erhält man bei Zimmertemperatur das Anhydrid ZnJ_2. Geschieht die Abkühlung der übersättigten Lösung aber bei -8^0, so scheiden sich nach einigen Stunden Krystalle ab, die wie das wasserreichere Zinkbromid gewonnen und analysiert wurden. Dieselben haben die Zusammensetzung: $ZnJ_2 + 2H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
Zn	18.31	18.17	—	—	%
J	71.55	71.35	—	—	„
H_2O	10.14	—	11.05	10.38	„
	100.00 %				

[1] *Journ. russ. chem. Ges.* **28**, 470.

Alkohol, Wasser und Kaliumnitrat, von N. DODGE und L. C. GRATON. (*The Journ. Phys. Chem.* **2**, 498—501.)

Kaliumchlorid in wässerigem Aceton, von J. F. SNELL. (*The Journ. Phys. Chem.* **2**, 457—491.)

Bemerkungen zu Herrn A. EPPLER's Arbeit: „Beiträge zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestande“, von G. LINCK. (*Zeitschr. Krystallogr.* **30**, 608—609.)

Was ist ein chemisches Individuum? von F. WALD. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 13—16.)

Die thermischen Wirkungen der Verdünnung, von J. H. POLLOK. (*Proc. Chem. Soc.* [1898/99] **202**, 8—9.)

Die hydrolytische Dissoziation und die Thermochemie, von GUSTAV PLATNER. (*Elektrochem. Zeitschr.* **5**, 229—232.)

Nach Ansicht des Verf. ist die ganze Thermochemie „ein einziger großer Beweis für die hydrolytische Dissoziation“. *Schaum.*

Über das elektrische Leitvermögen reiner Substanzen, von R. ABEGG. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **5**, 353—355.)

Verf. sucht die Regel, daſs bei gewöhnlicher Temperatur keine einheitliche, reine Flüssigkeit eine nennenswerte, elektrolytische Leitfähigkeit besitzt, in Beziehung zu den neuerdings für das Leitvermögen als gültig erkannten Gesetzmäſsigkeiten zu bringen. Die Bedingungen für elektrolytisches Leitungsvermögen sind folgende:

1. Die Körper müssen das Material zur Ionenbildung enthalten, also Komponenten, welche im stande sind, die elektrischen Ionenladungen auf sich zu nehmen.

2. Die den Molekularzustand beeinflussenden äuſseren Bedingungen müssen die Ionenbildung begünstigen; dies ist in um so höherem Grade der Fall, je höher die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist, in welchem sich der dissoziierbare Stoff befindet. Ferner muſs der Stoff mölichgst weitgehend in direkt dissoziierbaren, also nicht in polymeren Molekeln vorhanden sein.

Anscheinend ist nun eine hohe Dielektrizitätskonstante häufig (möglicherweise ursächlich) mit starker Polymerisation verbunden; diese Thatsache ist dem Zustandekommen gut leitender, reiner Stoffe ungünstig. Nur Äthylnitrat ($C_2H_5NO_3$) und Benzonitril (C_6H_5CN) vereinigen beträchliche Dielektrizitätskonstante mit dem Assoziationsfaktor 1; da aber erfahrungsgemäſs die Reste C_2H_5 und C_6H_5 zur Kationenbildung nicht geeignet sind, tritt trotz der günstigen Komplexe NO_3 und CN keine elektrolytische Dissoziation ein. Die groſse Tendenz des NO_3, sich mit Ionenladung zu verbinden (Leichtlöslichkeit und hoher Dissoziationsgrad aller Nitrate), trägt nach Ansicht des Verf. vielleicht mit zur Explosivität des Äthylnitrats bei.

Günstige Verhältnisse für die Leitfähigkeit an reinen Substanzen scheinen nur bei geschmolzenen Salzen vorzuliegen; hier ist das Ionen-

material das denkbar beste; über die Polymerisation ist nichts bekannt; die Dielektrizitätskonstante ist wahrscheinlich sehr hoch. Nach einer annähernden Rechnung scheint beispielsweise geschmolzenes Chlorsilber $^1/_{100}$-norm. in Bezug auf seine Ionen zu sein, während die sonst am stärksten selbstdissoziierte Flüssigkeit anderer Art, das Wasser, nur eine Ionenkonzentration von etwa $^1/_{10}$ Million besitzt.

Aufser den drei Faktoren Ionenmaterial, Molekularzustand und Dielektrizitätskonstante, kommt noch die Fähigkeit der Ionen, sich mit Molekülen des Lösungsmittels zu assoziieren, in Betracht, welche der elektrolytischen Dissoziation günstig ist. Auf diesem Einflufs beruht vielleicht die grofse Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem NH_3, da NH_3, wie die Metallammoniakverbindungen beweisen, grofse Assoziationsfähigkeit an Ionen besitzt (Analogie mit dem assoziationsfähigen Wasser und den Hydraten). Es wäre interessant, zu untersuchen, ob Salze in Lösung von stark dielektrischen, jedoch nicht polymerisierten Lösungsmitteln erhebliche Dissoziation erfahren. *Schaum.*

Chemiche Einwirkungen der dunklen, elektrischen Entladung, von M. Berthelot. I—VII. Abhandlung. (*Ann. Chim. Phys.* **16**, 5—103.)

Die Arbeiten behandeln die bereits im 123. Band der *Compt. rend.* mitgeteilten Versuchsergebnisse. *Schaum.*

Beiträge zur chemischen, insbesondere zur elektrochemischen Theorie, von R. Mewes. (*Elektrochem. Zeitschr.* **5**, 217—223.)

Neutralisation, Lösung und Elektrolyse, von G. Platner. (*Elektrochem. Zeitschr.* **5**, 199—205.)

Die Änderung der Entropie bei der Dissoziation ähnlicher heterogener Systeme, von C. Matignon. (*Compt. rend.* **128**, 103—104.)

Die an Ammoniakverbindungen der Metallchloride ausgeführten Untersuchungen führten zu folgendem Satz: Wenn ähnliche Systeme sich bei gleichem Dissoziationsdruck dissoziieren, ist die Änderung der Entropie die nämliche. *Schaum.*

Über einige Apparate zur Elektrolyse, von J. Riban. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **21**, 81—85.)

Verbesserte (?) Bürette, von J. L. Sammis. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 42—43.)

Apparat zur Analyse von Gasgemischen, von F. Lorenzen. (*Chem. Ztg.* **23**, 81.)

Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen, von Ed. Jäger. (Prospekt von Peters & Rost.)

Dichtebestimmung pulverförmiger Körper, von E. Lenoble. (*Ann. chim. anal. appl.* **4**, 44—46.)

Bemerkung über das Spektrum des Wasserstoffs, von Th. W. Richards. (*Amer. Chem. Journ.* **21**, 172—174.)

Bemerkung über die Überführungszahl des Wasserstoffs, von W. D. Bancroft. (*The Journ. Phys. Chem.* **2,** 496—497.)

Die elektrolytische Darstellung von Chlor und Alkali nach dem Verfahren von Hargreaves-Bird, von T. L. Bailey. (*Chem. Ztg.* **23,** 21.)

Allgemeine Methode zur Trennung von Chlor, Brom und Jod, welche in ihren Silbersalzen gemischt vorliegen, von H. Baubigny. (*Compt. rend.* **128,** 51—54.)

Über die Gegenwart und Bestimmung des Chlors in den Pflanzen, von M. Berthelot. (*Compt. rend.* **128,** 23—26.)

Zur Kenntnis der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlorsauren Salzen, von F. Förster und F. Jorre. (*Journ. prakt. Chem.* **59,** 53—101.)

Die Einwirkung von Chlor auf Alkalihydroxyde wird in den Lehrbüchern meist unrichtig interpretiert; gewöhnlich wird angegeben, daſs auf kalte, verdünnte Alkalilaugen Chlor unter Bildung von Hypochloriten einwirkt, während es in heiſsen und konz. Lösungen Chlorit bildet, im Sinne der Gleichungen:

$$2KOH + Cl_2 = KOCl + KCl + H_2O,$$
$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

Gay-Lussac hatte aber bereits festgestellt, daſs unterchlorigsaures Salz, welches durch Einleiten von Chlor in Alkali bereitet war, sich bei gewöhnlicher Temperatur nur äuſserst langsam in das Chlorat umwandelt, falls die Flüssigkeit kein Chlor im Überschuſs enthält; ist dies jedoch der Fall, so erfolgt nach seinen Untersuchungen rasche Umwandlung in das Chlorat unter Sauerstoffentwickelung. Das Wesentliche für die Chloratbildung ist nach Gay-Lussac nicht gröſsere Konzentration oder Hitze, sondern ein kleiner Überschuſs von freiem Chlor. Gay-Lussac's Beobachtungen sind von Lunge und Landolt bestätigt worden. Die Wirkung des Chlors wird von ihnen in dem Sinne interpretiert, daſs das Chlor aus dem Hypochlorit unterchlorige Säure frei macht, welche ihrerseits dann das Hypochlorit unter Neubildung von Chlor zu Chlorat oxydiert:

$$Ca(ClO)_2 + 4Cl + 2H_2O = CaCl_2 + 4HClO,$$
$$2Ca(ClO)_2 + 4HClO = CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 4Cl + 2H_2O.$$

Aus dem sehr umfangreichen, experimentellen Material der Verf. seien folgende Ergebnisse hervorgehoben. Die von Gay-Lussac, sowie von Lunge und Landolt gemachten Beobachtungen wurden völlig bestätigt; die Anwendung heiſser Alkalilösungen ist zur Chloratbildung nicht nur nicht erforderlich, sondern sogar unzweckmäſsig.

Zusatz kleiner Mengen von freier Säure zu der Lösung von Hypochloriten hat den nämlichen Erfolg, wie die Anwesenheit von freiem Chlor, je gröſser die Menge der in Freiheit gesetzten, unterchlorigen Säure ist, desto schneller vollzieht sich natürlich die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat.

meist aber einzelne vollkommen entwickelte Krystalle darstellen; dieselben wachsen beim freiwilligen Verdunsten zu einer Gröfse von mehreren Centimetern aus; an der Luft verwittern sie leicht, ohne zu zerfallen.

Zur Analyse gelangten einerseits vollkommen klare Krystalle, bei denen ein Einschlufs von Wasser sicher nicht vorhanden war, andererseits solche, bei denen sich schon stark verwitterte Stellen zeigten. Die Zusammensetzung derselben entsprach der Formel: $CdCl_2 + 2^1/_2 H_2O$.

	Berechnet für $CdCl_2 + 2H_2O$:	Berechnet für $CdCl_2 + 2^1/_2H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	
Cd	51.15	49.12	—	—	49.11	48.91	—	%
Cl	32.40	31.14	—	—	31.07	—	—	„
H_2O	16.45	19.74	19.81	19.70	—	—	18.90	„
	100.00	100.00 %						

Nach diesen Zahlen ist es unzweifelhaft, dafs das Salz $2^1/_2$ Mol. Wasser enthält.

Herr Dr. FOCK hatte die Güte, Krystalle dieser Verbindung einer Messung zu unterziehen; die mir freundlichst mitgeteilten Resultate füge ich hier an.

$CdCl_2 + 2^1/_2 H_2O$.

Krystallsystem: monoklin

$a : b : c = 1.774 : 1 : 1.1124$

$\beta = 84^0\ 12.$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} OP$, $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $p = \{111\} - P$, $o = \{\bar{1}11 + P$ und $n = \{210\} \infty P2$.

Die Krystalle sind bis zu mehreren Centimetern grofs und zeigen unter einander meist recht verschiedenen Habitus. Von den angegebenen Formen treten $p = \{111\}$, $o = \{\bar{1}11\}$ und $c = \{001\}$ regelmäfsig auf, und zwar gewöhnlich gleichmäfsig vorherrschend, nicht selten freilich auch in verzerrter Ausbildung. Die Pinakone $a\{100\}$ und $b = \{010\}$ erscheinen dagegen mehr untergeordnet oder fehlen auch wohl ganz.

Das Prisma $n = \{210\}$ wurde nur an zwei Individuen in geringer Ausdehnung aufgefunden.

Über Prozesse, bei welchen die von C. Linde erfundene Maschine zur Erzeugung flüssiger Luft Anwendung finden kann, von W. Hempel. (*Chem. Ind.* **22,** 1—6.)

Dichte und Molekulargewicht des Ozons, von W. Staedel. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32,** 3143—3144.)

Über Dichte und Molekulargewichte des Ozons, von M. Gröger. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31,** 3174—3176.)

Über Dichte und Molekulargewicht des Ozons, von A. Ladenburg. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31,** 221—222.)

Über eine neue Bildungsweise der dritten Modifikation des Schwefels, von W. Salomon. (*Kryst. Zeitschr.* **30,** 605—608.)

Verf. konnte die durch Abkühlen von Schwefeltröpfchen erhaltene zweite monokline Schwefelmodifikation im Gegensatz zu den Angaben von Gernez, Muthmann und Bruhns lange Zeit unverändert aufbewahren. Verf. beobachtete, dafs die Krystalle auf Kosten der in der nächsten Nähe befindlichen (nicht mit ihnen in direkter Berührung stehenden) Tröpfchen wachsen, und glaubt, dafs die Verdampfung der überkühlten Schwefeltröpfchen im Anziehungsbereich der Krystalle ein physikalisch interessanter und wohl noch nie beobachteter Vorgang sei. Ref. mufs dazu bemerken, dafs ein solches Wachsen von Krystallen auf Kosten in der Nähe befindlicher, unterkühlter Tropfen eine Folge der Thatsache ist, dafs eine unterkühlte Flüssigkeit als metastabile Phase einen höheren Dampfdruck besitzt, als die stabile krystallisierte Form bei der nämlichen Temperatur und infolgedessen ein isothermer Destillationsprozefs zu stande kommen mufs. Übrigens ist von V. Goldschmidt ein sehr schöner Fall eines solchen Destillationsvorganges am Furfuraldoxim beobachtet und sachgemäfs erklärt worden. (*Kryst. Zeitschr.* **28,** 169—173.) *Schaum.*

Die Bereitung von Normallösungen von Schwefelsäure, von A. Marshall. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **18,** 3—6.)

Titration von Persulfaten, von M. Le Blanc und M. Eckardt. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **5,** 355—357.)

Bemerkung über die Dichten von „atmosphärischem Stickstoff", reinem Stickstoff und Argon, von W. Ramsay. (*Chem. News* **79,** 13.)

Verf. giebt eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Autoren bestimmten Dichten der genannten Gase und zeigt, dafs sich bei Kenntnis des Gehaltes des atmosphärischen Stickstoffs an Argon die Dichte dieser beiden Gase aus den übrigen Daten in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten berechnen lassen. *Schaum.*

Über eine Fehlerquelle bei der Stickstoffbestimmung im Chilisalpeter nach E. Ulsch, von L. Brandt. (*Chem. Ztg.* **23,** 22.)

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Gaswasser und im abgetriebenen Gaswasser, von Lubberger. (*Journ. Gasbel.* **42,** 1—4.)

bei 36—38° ohne zu schmelzen unter Abscheidung von Wasser in das Hydrat mit 1 Mol. Wasser über.[1]

Zur Darstellung des Cadmiumchlorids mit 4 Mol. Wasser kühlt man eine 56—58%ige Lösung wasserfreien Salzes auf —10° ab. Nach einiger Zeit beginnt eine Ausscheidung durchsichtiger, prismatischer Krystalle, die zu ansehnlicher Gröfse auswachsen. Dieselben in einer Kältemischung gut abgesaugt, zwischen kaltem Fliefspapier sorgfältig geprefst, ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung $CdCl_2 + 4H_2O$.

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
Cd	43.92	43.18	43.33	—	—	%
Cl	27.84	27.18	—	—	—	„
H_2O	28.24	—	29.35	29.08	28.89	„
	100.00					

Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerfliefslich und zerfallen zugleich unter Abscheidung kleiner Nadeln, die sich beim Reiben in die rhombischen Kryställchen von $CdCl_2 + 2^1/_2 H_2O$ umlagern.

Das Cadmiumchlorid schliefst sich also hinsichtlich seiner Hydrate dem Zinkchlorid an; in beiden Fällen bestehen die Hydrate mit 1 und $2^1/_2$ Mol. Wasser; dagegen konnte für Hydrate mit $1^1/_2$ oder mit 2 Mol. Wasser kein Anhalt gefunden werden. Die Existenz einer Modifikation mit 4 Mol. Wasser, welche beim Cadmiumchlorid nachgewiesen wurde, erscheint auch für das Zinkchlorid nicht ganz ausgeschlossen.

Ein Hydrat des Cadmiumchlorids mit 5 Mol. Wasser, das von Worobjew[2] vor einigen Monaten beschrieben, welches oberhalb

[1] Es mufs betont werden, dafs die genaue Bestimmung des Krystallwassergehaltes leicht löslicher Salze eine recht schwierige Aufgabe ist, besonders dann, wenn Bruchteile von Molekülen in Frage kommen. Der Gehalt von $2^1/_2$ Mol. Wasser ist gewählt worden, weil er, in naher Übereinstimmung mit den analytischen Resultaten, dem möglichst einfachen Fall entspricht, dafs auf 2 Mol. Salz 5 Mol. Wasser kommen. Denkt man aber an das Cadmiumsulfat, wie oft dasselbe analysiert werden mufste, bevor der Gehalt $2^2/_3$ Mol. Wasser anerkannt wurde, so erscheint es auch nicht ganz ausgeschlossen, dafs die Verhältnisse liegen wie bei diesem Salz, also 1 Mol. Cadmiumchlorid mit $2^2/_3$ Mol. Wasser vereinigt sind. Der Unterschied beider Wassergehalte würde nur $^1/_{16}$ betragen.

[2] *Journ. russ. phys. chem. Ges.* **28**, 458.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. II. Die Einwirkung reduzierender Stoffe auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. III. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. IV. Die Einwirkung des Lichtes auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. V. Die Einwirkung von Alkalihydraten, von Wasser und von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. VI. Die Einwirkung von Säure auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. VII. Theorie der Bildung und der Reaktion des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON. (*Proc. Chem. Soc.* **15**, 17—22.)

Schöne Krystalle von Jodstickstoff werden durch Zusatz von Ammoniak zu einer verdünnten Lösung von Kaliumhypojodid erhalten. Reduktionsmittel zersetzen ihn unter Bildung von Jodwasserstoff und Ammoniak. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes ist stets $N_2H_3J_3$. Im Licht zerfällt er (in Ammoniak suspendiert) in Stickstoff und Jodwasserstoff. Alkalihydrate zersetzen ihn vornehmlich unter Bildung von Ammoniak und Kaliumhypojodit, welches schnell in Jodid und Jodat zerfällt.

Säuren bewirken Bildung von unterjodiger Säure. Für die Bildung des Jodstickstoffes aus Jod und Ammoniumhydroxyd werden die Gleichungen aufgestellt:

$$J_2 + 2NH_4OH = NH_4J + NH_4OJ + H_2O,$$
$$3NH_4OJ = N_2H_3J_3 + NH_4OH + 2H_2O.$$

Die Umwandlung des Ammoniumhypojodits in Jodstickstoff ist keine vollständige, vielmehr handelt es sich um eine umkehrbare Reaktion. Das Gleichgewicht steht im Einklang mit dem Maſsenwirkungsgesetz, wenn man die Konzentration des elektrolytisch dissoziierten Ammoniumhydroxyds und nicht die Gesamtkonzentration desselben in Betracht zieht. *Schaum.*

Umsetzungen zwischen gewissen Salzen in Lösungen in flüssigem Ammoniak, von E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* **21**, 1—9.)

Es wurde festgestellt, welche Fällungsreaktionen in Lösungen der Nitrate in flüssigem Ammoniak durch Zusatz anderer Salze hervorgerufen werden. *Schaum.*

Einige Eigenschaften von flüssigem Ammoniak, von E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* **21**, 8—14.)

Das flüssige Ammoniak zeigt sowohl in physikalischer als in chemischer Hinsicht mancherlei Analogien mit dem Wasser. Die Dielektrizitätskonstante

Mol. Wasser auf 1 Mol. wasserfreies Salz.

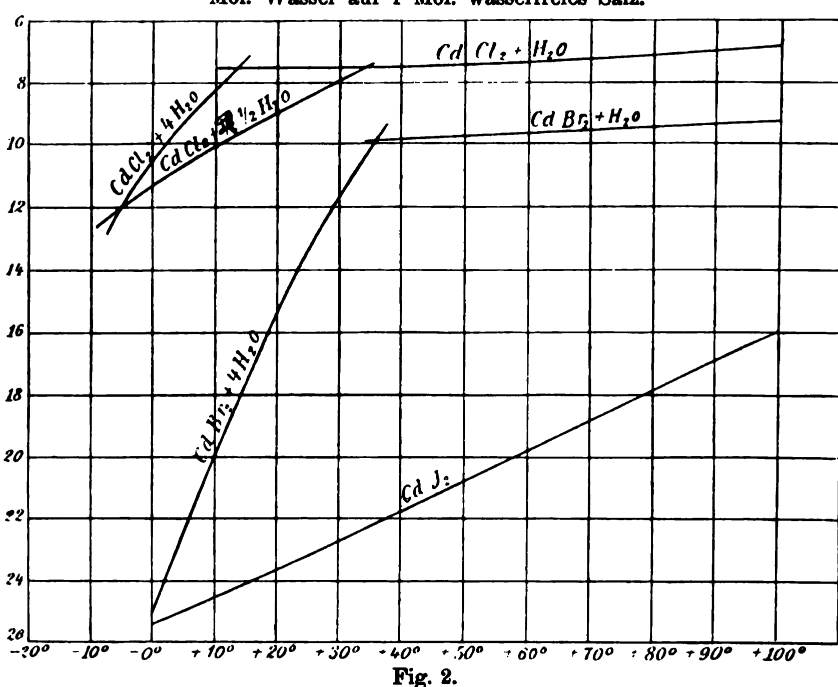


Fig. 2.

E. Cohen[1] hat bei seinen Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen auf elektrischem Wege den Übergangspunkt zum Monohydrat bei 34.10° gefunden, Kooy[2] dilatometrisch bei 33—33.72°. Die Bestimmung des Übergangspunktes durch Löslichkeit stimmt also mit dem Werte Cohen's gut überein.

Während das Tetrahydrat noch bis +15° im labilen Zustande verfolgt werden kann, geht die Spaltung des rhombischen $2^1/_2$-Salzes oberhalb 36° äuſserst schnell vor sich, so daſs eine Weiterführung der Kurve nicht möglich ist. Dagegen ist die Aufnahme von Wasser durch das Monohydrat nicht sehr energisch, so daſs man die Löslichkeit dieses im labilen Zustande bis +10° noch gut bestimmen kann.

Man gelangt so bei +12° zu einem Schnittpunkte der Kurven der beiden labilen Salzmodifikationen. Ein direkter Übergang

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 17.
[2] Ebendaselbst.

Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kohlenoxyds, von SCHLAGDENHAUFFEN und PAGEL. (*Compt. rend.* **128,** 309—312.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden, von G. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* **128,** 307—309.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Eisenoxyd, von O. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* **128,** 98—101.)

Über die Bedingungen der Bildung der Alkalikarbide, der Erdalkalikarbide und des Magnesiumkarbids, von H. MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* **16,** 145—152.)

Die Ergebnisse wurden bereits in den *Compt. rend.* **126,** 302—308, mitgeteilt. *Schaum.*

Über Acetylenkupfer, von M. FREUND und L. MAI. (*Acetylen in Wissensch. u. Indust.* [1898], 285—286.)

Acetylenpulver explodiert nur dann freiwillig, wenn es beim Trocknen der Einwirkung von Luft, resp. Sauerstoff ausgesetzt war. Erfolgt die Explosion in einer Acetylenatmosphäre, so teilt sie sich derselben nicht mit. *Schaum.*

Experimentelle Untersuchungen über die Bildung der Minerale im Magma, von J. MOROZEVICZ. (*Tschermaks Mitteilungen* **18,** 105—240.)

Analysen von Tysonit, Bastnäsit, Prosopit, Jeffersonit, Covellit und Enargit, von W. F. HILLEBRAND. (*Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [4] **7,** 51—57.)

Bestimmung der Borsäure, von F. A. GOOCH und L. C. JONES. (*Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] **7,** 34—40.)

Die Bestimmung des Kaliums als Perchlorat, von F. S. SHIVER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21,** 33—42.)

Über die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes, ausgehend von den Elementen, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **128,** 384—387.)

Für die Reaktion

$$Ca + 2H_2O = H_2 + CaO_2H_2 \text{ (gesättigt)}$$

wurde im Mittel die Wärmetönung zu 94.10 Cal. bestimmt. Hieraus ergiebt sich die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes CaO zu 145 Cal. und diejenige des festen CaO_2H_2 zu 229.1 Cal. Die Bildungswärme des Kalkes ist größer als die der Oxyde von K, Na, Li. Diese Metalle werden aus ihren Oxyden durch Ca ausgeschieden. *Schaum.*

Über die Darstellung und die Eigenschaften des Calciumarsenids, von P. LEBEAU. (*Compt. rend.* **128,** 95—98.)

Über das mittels Strontiumkarbonat und Schwefeldampf dargestellte phosphoreszierende Strontiumsulfid, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* **128,** 427.)

Verdrängung von Metallen durch Magnesium, von E. G. BRYANT. (*Chem. News* **79,** 75—76.)

Das Formaldoxim als Reagenz zum Nachweis der Gegenwart geringer Spuren Kupfer, von A. BACH. (*Compt. rend.* **128,** 363—365).

enthält. Die Existenz der Verbindung $CdCl_2 + 2^1/_2 H_2O$ beweist, dafs auch das Hydrat des Cadmiumchlorids aus mindestens zwei Teilmolekülen zusammengesetzt ist; die Formel wird dann $(CdCl_2)_2 + 5H_2O$.

Man wird diese Annahme auch für das Hydrat $CdCl_2 + H_2O$ und für das Anhydrid machen müssen, denn es ist nicht wahrscheinlich, dafs bei dem Austritt von Wasser das Molekül gespalten wird.

Das Gleiche gilt aber auch für das Zinkchlorid, da hier die Existenz, sowohl von $(ZnCl_2)_2 + 5H_2O$ als von $(ZnCl_2)_2 + 3H_2O$ festgestellt ist.

B. Cadmiumbromid.

Cadmiumbromid ist wasserfrei und als Tetrahydrat bekannt. Letzteres krystallisiert aus konzentrierten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in langen, derben Nadeln aus, die in Berührung mit der gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur stabil sind, an trockener Luft aber schnell verwittern. Beim Erwärmen derselben ist bei 36—38° eine deutliche Umbildung wahrzunehmen, ohne dafs vollständige Schmelzung eintritt. Läfst man daher eine Lösung oberhalb 38° zur freiwilligen Verdunstung stehen, so erhält man nicht mehr das Tetrahydrat, sondern lange, seidenglänzende Nadeln mit einen Wassergehalt, welcher einer Verbindung $CdBr_2 + H_2O$ entspricht.

Berechnet:		Gefunden:	
	I.	II.	III.
H_2O 6.21 %	8.21	6.87	6.54 %

In Berührung mit Wasser geht dasselbe unterhalb 36° aufserordentlich leicht in das Tetrahydrat über. Erwärmt verliert es bei 100° nur sehr langsam, bei 145° leicht und vollständig sein Krystallwasser.

Die sorgfältigsten Versuche, ein dem Cadmiumchlorid mit $2^1/_2$ H_2O analoges Hydrat des Bromids zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Es ist jedoch gelungen, aus den gemischten Lösungen beider Salze Krystalle mit $2^1/_2$ Mol. Wasser zu erhalten, welche sowohl Chlorid, als Bromid enthalten; es würde nahe liegen, sie als isomorphe Mischung beider zu betrachten und anzunehmen, dafs auch das Bromid selbst im stande ist, in der Modifikation mit $2^1/_2$ Mol. Wasser aufzutreten, dafs diese Form aber erst einigermafsen beständig wird, wenn die Substanz einen Gehalt an Chlorid

Volumetrische Bestimmung des Cers, Anwendung, von A. JOB. (*Compt. rend.* **128**, 101—102.)

Über die Peroxydation des in Alkalikarbonaten gelösten Cers, von A. JOB. (*Compt. rend.* **128**, 178—181.)

Über die Reduzierbarkeit der Metalloxyde, von H. HÉLIER. (*Bull. Soc. Chim.* **21**, 43—44.)

Elektrolytisches Bleiweifs, von A. ZUCKER. (*Pharm. Ztg.* **44**, 22—23.)

Über ein neues Chromoxydhydrat, von C. BAUGÉ. (*Bull. Soc. Chim.* **21**, 44—47.)

Über den gleichen Gegenstand wurde bereits in den *Compt. rend.* **127**, 551—553, berichtet. *Schaum.*

Über die Analyse von Molybdänverbindungen, von H. BREARLEY. (*Chem. News* **79**, 2—5 und 14—15.)

Zur Bestimmung des Wolframs, von H. BREARLEY. (*Chem. News* **79**, 64—66.)

Die Bestimmung von Mangan mit Kaliumpermanganat, von F. W. DAW. (*Chem. News* **79**, 25.)

Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einflusse von Katalysatoren, von J. WAGNER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 33—78.)

Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung, eine vergessene Methode, von WILLENZ. (*Ann. Chim. anal. app.* **4**, 37—41.)

Untersuchungen über den chemischen Zustand der in Hüttenprodukten enthaltenen verschiedenen Elemente, von A. CARNOT und GOUTAL. (*Compt. rend.* **128**, 207—211.)

Beiträge zur Anwendung der Lösungstheorie auf Metalllegierungen, von H. v. JÜPTNER. (*Stahl und Eisen* **19**, 23—28.)

Siliciumeisen mit hohem Siliciumgehalt, seine Eigenschaften, Herstellung und Anwendbarkeit, von C. DE CHALMOT. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 59—66.)

Eisentitanlegierung, von ROSSI. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **5**, 332—333.)

Über die Legierungen von Eisen und Nickel, von F. OSMOND. (*Compt. rend.* **128**, 304—307.)

Einfache und empfindliche Reaktion auf Kobalt, von N. RUSTING. (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **11**, 42.)

Der Schnittpunkt der Kurven (Fig. 2) liegt also bei $+36^{0}$, bei welcher Temperatur die Stabilität von dem einen auf das andere System übergeht. Oberhalb 100^{0} waren Bestimmungen bei athmosphärischem Druck nicht ausführbar, da auch hier wie beim Chlorid der Siedepunkt der Lösung bald erreicht war.

C. Cadmiumjodid.

Cadmiumjodid ist nur als wasserfreies Salz bekannt. Alle Versuche, durch Abkühlen übersättigter Lösungen krystallisierte Hydrate zu gewinnen, hatten keinen Erfolg. Die Existenz derselben mufs daher bezweifelt werden.

Die gesättigte Lösung enthält in naher Übereinstimmung mit den von ETARD und von KREMERS gefundenen Werten:

bei	Gramm CdJ_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdJ_2
0^{0}	44.39	25.41
18^{0}	46.02	23.85
50^{0}	49.35	20.87
75^{0}	52.65	18.29
100^{0}	56.08	15.92

Ein Vergleich der Cadmiumhalogensalze unter einander liefs bisher nur die Verschiedenheiten erkennen; das Chlorid sollte mit 2 Mol., das Bromid mit 4 Mol., das Jodid wasserfrei auftreten.

Während die Vergleichung der wasserreicheren Hydrate thatsächlich viel Analogien bietet, ergiebt die Kurvenzeichnung (Fig. 2), dafs hinsichtlich der Löslichkeit der Monohydrate des Chlorids und Bromids ein auffälliger Parallelismus vorhanden ist. Die Kurven würden bei dem Ubergang zum Anhydrid jenseits 100^{0} nur wenig gebrochen werden, denn ihr Verlauf hat bereits die Richtung nach dem Schmelzpunkt der anhydrischen Salze.

Das Chlorid mit dem niedrigeren Schmelzpunkt 541^{0} bleibt vermutlich auch bei den höheren Temperaturen leichter löslich als das Bromid vom Schmelzpunkt 571^{0}, so dafs der Parallelismus gewahrt bleibt.

Anders verhält sich das Jodid. Dieses anhydrisch auftretende Salz hat zwar von allen 3 Verbindungen den niedrigsten Schmelz-

oxyd wird nachher zerstört und die Lösung durch Zinkstaub reduziert, wobei die Jodate in Jodide umgewandelt werden.

Die Lösung kann nun entweder mit Essigsäure angesäuert und mit Baryumacetat gefällt werden; aus der von Baryumsulfat befreiten Flüssigkeit kann das Jod als Jodsilber ausgeschieden werden; oder man fällt zuerst das Jod mit Silbernitrat und nachher die Schwefelsäure durch Baryumnitrat aus.

Die beschriebenen Methoden können Anwendung finden, wenn der Schwefel in Form von Sulfiten, Thiosulfaten, Trithionaten, Tetrathitionaten, Sulfiden, Polysulfiden, neben Jod (in Form von Jodiden und Jodaten) vorhanden ist, nicht aber, wenn Dithionaten anwesend sind, weil dieselben durch Kaliumpermanganat garnicht, durch Natriumsuperoxyd nur langsam und unvollständig angegriffen werden.

Trennung des Schwefels der Dithionsäure von demjenigen der anderen Säuren des Schwefels, von A. Longi und L. Bonavia. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 341.)

Alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels mit Ausnahme der Dithionate werden durch Kaliumpermanganat oder Kaliumhypobromid in alkalischer Lösung zu Schwefelsäure oxydiert. Man bestimmt daher die von diesen Verbindungen gelieferte Schwefelsäure durch Fällen mit Baryumacetat in geringerem Überschufs, das Filtrat wird alsdann mit Königswasser oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure bei Anwesenheit von Chlorbaryum oxydiert, wobei der Schwefel der Dithionsäure als Baryumsulfat gefällt wird.

Untersuchungen über das Quecksilbercyanid, von L. Prussia. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 113.)

Das Quecksilbercyanid verbindet sich mit Leichtigkeit mit dem Quecksilberoxyd und den verschiedenen Merkurisalzen. Verf. hat die Verbindungen mit dem Chlorid, Bromid, Nitrat und Acetat dargestellt, und zwar durch Vereinigung eines Moleküls des Cyanids mit einem des betreffenden Salzes.

Um zu sehen, ob das Quecksilbercyanid ein Elektrolyt ist oder nicht, hat Verf. das kryoskopische Verhalten und die elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen studiert. Aus den Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dafs das Quecksilbercyanid nicht in Ionen gespalten ist, was mit seinem von jenem der anderen Quecksilbersalzen abweichenden Verhalten übereinstimmt.

Verf. beschäftigt sich ferner mit der Toxikologie des Salzes.

Einwirkung des Schwefligsäureanhydrids auf Ruthensulfat, von U. Antony und A. Lucchesi. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 139.)

Schwefligsäureanhydrid wirkt auf eine Lösung von Ruthenisulfat, $Ru(SO_4)_2$, unter Bildung eines Produkts, welches den Eigenschaften nach als Ruthenodithionat, RuS_2O_6, zu betrachten ist. Der neue Körper ist in Wasser sehr leicht löslich und aus seinen Lösungen durch Alkohol fällbar. Die so gefällte Verbindung ist grauweifs, pulvrig und in Säuren ohne Veränderung löslich. Beim Erhitzen im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom fängt schon bei 80° Schwefligsäureanhydrid an zu verlieren, bei höherer Temperatur verliert auch Schwefelsäureanhydrid und hinterläfst einen Rückstand von Oxyd. Kaliumpermanganat, in der Wärme, wandelt den Körper sehr langsam in Sulfat und Schwefelsäure um; die Oxydation ist aber in der Siedehitze viel energischer, so dafs auch eine partielle Bildung von Perruthensäure stattfindet. Auch durch Chlor, Brom, Königswasser Salpetersäure wird das Salz oxydiert. Die sauren wässerigen Lösungen fällen

Referate 1899.

Öfen zum Gebrauch im Laboratorium. (1. Veraschungsofen; 2. Muffelofen für Gasheizung; 3. Muffelofen für Steinkohlenfeuerung; 4. Versuchsröhrenofen für Gasheizung), von PETERS & ROST (Prospekt.)

Absorption von Gasen in einem hohen Vakuum, von C. C. HUTCHINS (*Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [4] **7,** 61—63.)

Über die Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28,** 17—32.)

Inversion der Saccharose durch Salze, von L. KAHLENBERG, D. J. DAVIS und R. E. FOWLER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21,** 1—23.)

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung kann zur Ermittelung der Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose benutzt werden. Das Inversionsvermögen verschiedener Metallsalze der gleichen Säure folgt annähernd der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle; Chloride invertieren schneller als Sulfate. *Schaum.*

Über Präzisionskryoskopie, sowie Anwendungen derselben auf wässerige Lösungen, von F. M. RAOULT. (*Ann. Chim. Phys.* **16,** 162—220; *Zeitschr. phys. Chem.* **27,** 616—661.)

Über die Erstarrung von Gemischen von Essigsäure und Wasser und über die gegenseitige Löslichkeit dieser beiden Körper, von L. C. DE COPPET. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **16,** 275—288.)

Die Volumänderung durch Verdünnung wässeriger Lösungen, von E. B. WADE. (*Proc. Chem. Soc.* [1898/99] **202,** 7—8.)

Ist es möglich, Salzlösungen durch die Zentrifugalkraft zu konzentrieren oder Gasgemische durch dieselben zu trennen? von J. WALTER. (*Chem.-Ztg.* **23,** 62.)

Die Frage wird auf Grund angestellter Versuche verneint. *Schaum.*

Zur Theorie des Färbeprozesses, von K. O. WEBER. (*Färberzeitung* **10,** 1—2.)

Untersuchungen über die Filtration, von J. HAUSSER. (*Compt. rend.* **128,** 112—114.)

Es werden die beim Filtrieren amorpher, in Wasser, Alkohol oder Salzlösungen suspendierter Verbindungen beobachteten Erscheinungen mitgeteilt. *Schaum.*

1 Mol. Ferrinitrat zu zerlegen, müssen 19280000 Mol. Wasser anwesend sein. Daraus sieht man, daſs die Zerlegung dieser beiden Nitrate durch eine nahezu gleiche Wassermenge stattfindet; eine Thatsache, welche mit dem Satz in Einklang steht, daſs die Energie einer Säure von der Natur der mit ihr verbundenen Base unabhängig ist.

Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente, von O. Rebuffat. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 209.)

Verf. zieht aus seiner sehr umfangreichen Untersuchung die folgenden Schluſsfolgerungen.

Die qualitative Konstitution aller hydraulischen Cemente ist nach der Erhärtung die gleiche; sie bestehen aus einer Mischung von Calciumhydrat, von hydriertem Calciumsilikat und Calciumaluminat neben kleinen Quantitäten von inneren Schlacken. Das Calciumsilikat ist das Orthosilikat und entspricht der Formel $2(SiO_2.2CaO)H_2O$. In den kieselreichen Cementen muſs man auch eine kleine Menge von Metasilikat annehmen, welches sich nicht hydratisiert, aber mit den Aluminaten unter Bildung komplexer Calciumaluminiumsilikate reagiert. Diese Thatsache besitzt eine gewisse Wichtigkeit, um die Widerstandsfähigkeit dieser Cemente gegen Meerwasser zu erklären.

Die hydraulischen Cemente vor der Erhärtung können ihrer Konstitution nach in zwei Gruppen geteilt werden: 1. Kompakte, nicht krystallinische Cemente, welche aus einer Mischung von Kalk (die auch fehlen kann), Calciumorthosilikat und Calciumaluminat bestehen. Zu dieser Gruppe gehören die hydraulischen Kalke und die rasch erhärtenden Cemente. 2) Die zweite Gruppe, zu welcher die Portland- und die kieselreichen Cemente gehören, ist von den krystallinischen Cementen gebildet, welche aus einer krystallinischen Kombination der Assoziation von $SiO_2.2CaO$, mit CaO und einem Calciumaluminat bestehen

Der Chemismus der Erhärtung besteht hauptsächlich in der Hydratation des Calciumorthosilikats zu $2(SiO_2.2CaO)H_2O$, welche auch von einer sekundären Hydration des Calciumaluminats begleitet sein kann. Diese zwei Reaktionen finden bei den verschiedenen Cementen mit verschiedenen Modalitäten statt, welche die vorhandenen Versuche noch nicht mit genügender Sicherheit feststellen können.

material das denkbar beste; über die Polymerisation ist nichts bekannt; die Dielektrizitätskonstante ist wahrscheinlich sehr hoch. Nach einer annähernden Rechnung scheint beispielsweise geschmolzenes Chlorsilber $^1/_{100}$-norm. in Bezug auf seine Ionen zu sein, während die sonst am stärksten selbstdissoziierte Flüssigkeit anderer Art, das Wasser, nur eine Ionenkonzentration von etwa $^1/_{10}$ Million besitzt.

Aufser den drei Faktoren Ionenmaterial, Molekularzustand und Dielektrizitätskonstante, kommt noch die Fähigkeit der Ionen, sich mit Molekülen des Lösungsmittels zu assoziieren, in Betracht, welche der elektrolytischen Dissoziation günstig ist. Auf diesem Einfluſs beruht vielleicht die groſse Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem NH_3, da NH_3, wie die Metallammoniakverbindungen beweisen, groſse Assoziationsfähigkeit an Ionen besitzt (Analogie mit dem assoziationsfähigen Wasser und den Hydraten). Es wäre interessant, zu untersuchen, ob Salze in Lösung von stark dielektrischen, jedoch nicht polymerisierten Lösungsmitteln erhebliche Dissoziation erfahren. *Schaum.*

Chemiche Einwirkungen der dunklen, elektrischen Entladung, von M. Berthelot. I—VII. Abhandlung. (*Ann. Chim. Phys.* **16**, 5—103.)

Die Arbeiten behandeln die bereits im 123. Band der *Compt. rend.* mitgeteilten Versuchsergebnisse. *Schaum.*

Beiträge zur chemischen, insbesondere zur elektrochemischen Theorie, von R. Mewes. (*Elektrochem. Zeitschr.* **5**, 217—223.)

Neutralisation, Lösung und Elektrolyse, von G. Platner. (*Elektrochem. Zeitschr.* **5**, 199—205.)

Die Änderung der Entropie bei der Dissoziation ähnlicher heterogener Systeme, von C. Matignon. (*Compt. rend.* **128**, 103—104.)

Die an Ammoniakverbindungen der Metallchloride ausgeführten Untersuchungen führten zu folgendem Satz: Wenn ähnliche Systeme sich bei gleichem Dissoziationsdruck dissoziieren, ist die Änderung der Entropie die nämliche. *Schaum.*

Über einige Apparate zur Elektrolyse, von J. Riban. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **21**, 81—85.)

Verbesserte (?) Bürette, von J. L. Sammis. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 42—43.)

Apparat zur Analyse von Gasgemischen, von F. Lorenzen. (*Chem. Ztg.* **23**, 81.)

Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen, von Ed. Jäger. (Prospekt von Peters & Rost.)

Dichtebestimmung pulverförmiger Körper, von E. Lenoble. (*Ann. chim. anal. appl.* **4**, 44—46.)

Bemerkung über das Spektrum des Wasserstoffs, von Th. W. Richards. (*Amer. Chem. Journ.* **21**, 172—174.)



Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

III. Mitteilung.

Experimentell bearbeitet von H. LIENAU, K. BIERBRAUER und M. PLATSCH.

In das ausgedehnte Gebiet der komplexen anorganischen Verbindungen ist erst durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation Klarheit gebracht. Die Unterscheidung dieser Körper von Doppelsalzen in eindeutigem Sinne ist durch die physikalisch-chemische Untersuchung wässeriger Salzlösungen ermöglicht. Hat dadurch einerseits der Begriff der „Komplexität" eine viel schärfere Begrenzung erfahren und wurden zahlreiche Verbindungen, die man bis dahin nur ihrer komplizierten Zusammensetzung halber als komplexe Salze betrachtete, den Doppelsalzen zugewiesen,[1] so zeigte sich doch auf der anderen Seite wieder, daſs die Zahl der wirklich komplexen Verbindungen gerade unter den verhältnismäſsig sehr einfach zusammengesetzten Salzen eine viel gröſsere sei, als man bisher angenommen hatte. Die Doppelhalogenverbindungen vieler Metalle, wie des Quecksilbers, Kadmiums, Zinns, der Platinmetalle und anderer, gehörten, um nur eine Gruppe als Beispiel anzuführen, hierher, und dadurch erklärten sich auf einmal manche eigentümlichen analytischen Beobachtungen, die vorher zu verschiedenen Hypothesen Veranlassung gegeben hatten, in einfacher und befriedigender Weise.

Daſs auſserordentlich nahe Beziehungen zwischen Doppelsalzen und komplexen Verbindungen bestehen, dafür spricht nicht nur die

[1] Vergl. W. MEYERHOFFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1804.

Über eine Synthese des Hydroxylamins, von AD. JOUVE. (*Compt. rend.* **128,** 435—437.)

Wasserstoff und Stickoxyd reagieren gewöhnlich nach der Gleichung

$$NO + 5H = NH_3 + H_2O.$$

Verf. zeigt, auf welche Weise man die intermediäre Reaktion

$$NO + 3H = NH_2.OH$$

mit einer Ausbeute von 1—2 % nutzbar machen kann. *Schaum.*

Zur Kenntnis des Hydroxylamins, von S. TANATAR. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32,** 241—244.)

Nach HABER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29,** 2444) vermag Hydroxylamin in alkalischer Lösung Eisenoxydulhydrat zu oxydieren, während in saurer Lösung Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen reduziert werden. Verf. beschreibt eine Reaktion, bei welcher Hydroxylamin in saurer Lösung oxydierend wirkt. Schweflige Säure wird nämlich durch Hydroxylaminsalze zu Schwefelsäure oxydiert, wobei Hydroxylamin vollständig zu Ammoniak reduziert wird. (Die BANCROFT'sche Spannungsreihe [*Zeitschr. phys. Chem.* **14,** 193] läfst voraussehen, dafs Hydroxylamin in saurer Lösung noch eine ganze Reihe von Körpern zu oxydieren vermag, z. B. $SnCl_2$; Ref.)

Phosphorpentachlorid wirkt auf trockenes, salzsaures Hydroxylamin unter HCl-Entwickelung in der Kälte langsam, auf dem Wasserbad energischer ein; das Endprodukt ist Ammoniumchlorid. Nach Ansicht des Verf. soll das salzsaure Hydroxylamin sich bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids ebenso zersetzen, wie beim Erhitzen, indem sich zuerst NH_2Cl, dann $NH_3 + N_2$ bildet.

Wasserstoffsuperoxyd wirkt nicht sehr energisch auf Hydroxylaminsalze, kräftiger auf freies Hydroxylamin. In beiden Fällen entwickelt sich N, kein N_2O. Die Oxydation geht bis zur Salpetersäure. Aus der Stickstoffentwickelung schliefst Verf., dafs als Zwischenprodukt NH_3, nicht etwa untersalpetrige Säure entsteht, dafs das Hydroxylamin also wie manche höheren Oxyde beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd zuerst seinen Sauerstoff abgiebt. *Schaum.*

Darstellung von Hyponitrit aus Nitrat durch Oxamidosulfonat, von E. DIVERS und T. HAGA.

Absorption von Stickoxyd bei der Gasanalyse, von E. DIVERS.

Reaktion von Stickoxyd mit Silbernitrat, von E. DIVERS.

Darstellung reiner Alkalinitrite, von E. DIVERS.

Reduktion eines Alkalinitrits durch ein Alkalimetall, von E. DIVERS. (*Journ. Chem. Soc.* **75,** 77—87.)

Die Untersuchungen sind bereits in den *Proc. Chem. Soc.* [1898/99], 220—226, mitgeteilt worden. *Schaum.*

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. I. Die Darstellung und Eigenschaft des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. II. Die Einwirkung reduzierender Stoffe auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. III. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. IV. Die Einwirkung des Lichtes auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. V. Die Einwirkung von Alkalihydraten, von Wasser und von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. VI. Die Einwirkung von Säure auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. VII. Theorie der Bildung und der Reaktion des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON. (*Proc. Chem. Soc.* **15**, 17—22.)

Schöne Krystalle von Jodstickstoff werden durch Zusatz von Ammoniak zu einer verdünnten Lösung von Kaliumhypojodid erhalten. Reduktionsmittel zersetzen ihn unter Bildung von Jodwasserstoff und Ammoniak. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes ist stets $N_2H_3J_3$. Im Licht zerfällt er (in Ammoniak suspendiert) in Stickstoff und Jodwasserstoff. Alkalihydrate zersetzen ihn vornehmlich unter Bildung von Ammoniak und Kaliumhypojodit, welches schnell in Jodid und Jodat zerfällt.

Säuren bewirken Bildung von unterjodiger Säure. Für die Bildung des Jodstickstoffes aus Jod und Ammoniumhydroxyd werden die Gleichungen aufgestellt:

$$J_2 + 2NH_4OH = NH_4J + NH_4OJ + H_2O,$$
$$3NH_4OJ = N_2H_3J_3 + NH_4OH + 2H_2O.$$

Die Umwandlung des Ammoniumhypojodits in Jodstickstoff ist keine vollständige, vielmehr handelt es sich um eine umkehrbare Reaktion. Das Gleichgewicht steht im Einklang mit dem Maſsenwirkungsgesetz, wenn man die Konzentration des elektrolytisch dissoziierten Ammoniumhydroxyds und nicht die Gesamtkonzentration desselben in Betracht zieht. *Schaum.*

Umsetzungen zwischen gewissen Salzen in Lösungen in flüssigem Ammoniak, von E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* **21**, 1—9.)

Es wurde festgestellt, welche Fällungsreaktionen in Lösungen der Nitrate in flüssigem Ammoniak durch Zusatz anderer Salze hervorgerufen werden. *Schaum.*

Einige Eigenschaften von flüssigem Ammoniak, von E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* **21**, 8—14.)

Das flüssige Ammoniak zeigt sowohl in physikalischer als in chemischer Hinsicht mancherlei Analogien mit dem Wasser. Die Dielektrizitätskonstante

des flüssigen Ammoniaks ist nach GOODBIN etwa 20. (Aus dem Quadrat des Brechungsexponenten würde eine *D. E.* <2 folgen, doch ist diese Schlufsweise unsicher. Ref.) Die Molekularassoziation scheint grofs zu sein. Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen von Salzen in flüssigem Ammoniak sollen später mitgeteilt werden. Die spez. Wärme ist beim flüssigen Ammoniak fast so grofs, wie beim Wasser; die Verdampfungswärme scheint ca. 300 Cal. zu betragen. Die molekulare Siedepunktserhöhung ist ca. 3.4. Ammoniak bildet viele Molekularverbindungen, die den Hydraten analog sind. *Schaum.*

Darstellung von Phosphor, von BRADLEY und JACOBS. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **5**, 332.)

Über die Bestimmung des Phosphors und des Schwefels in den Pflanzen und deren Aschen, von M. BERTHELOT. (*Compt. rend.* **128**, 17—23.)

Eine Schnellmethode zur Bestimmung geringer Mengen freien Phosphors in Phosphorpräparaten, von LESTER REED. (*The Analyst* **24**, 33.)

Bereitung von Arsenwasserstoff, von A. P. SAUNDERS. (*Chem. News* **79**, 66—67.

Über eine neue lösliche Antimonsäure und ihre Antimoniate, von M. J. B. SENDERENS. (*Bull. Soc. Chim.* **21**, 47—58.)

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf festes Antimontrichlorid erhielt Verf. eine Verbindung $Sb_2O_5.6H_2O$, welche über Schwefelsäure 3 Mol. Wasser verliert und in die Orthoantimonsäure SbO_4H_3 übergeht. Letztere giebt bei 200° die Pyrosäure $Sb_2O_7H_4$, bei 306° entsteht die Metasäure SbO_3H, bei 400° das Anhydrid Sb_2O_5, in der Rotglut die Verbindung Sb_2O_4.

Die Säure $Sb_2O_5.6H_2O$ ist, wenn sie länger aufbewahrt wurde, in Wasser nur wenig löslich. Frisch bereitet löst sie sich mehr, und zwar so, dafs 1 l Wasser ca. 22 g Sb_2O_5 enthält. Bei längerem Stehen läfst diese Lösung jedoch einen reichlichen Niederschlag von der Zusammensetzung $Sb_2O_5.4H_2O$ ausfallen, so dafs nur 3 g Sb_2O_5 gelöst bleiben. Verdünnten Lösungen, welche 8—10 g Sb_2O_5 enthalten, sollen keinen Niederschiag absetzen.

Die Lösung der Säure $Sb_2O_5.6H_2O$ giebt mit den Lösungen aller Salze — aufser mit $HgCl_2$ — Niederschläge. Ein grofser Teil der entstehenden Verbindungen entspricht der Formel $Sb_2O_5.\overset{II}{Me}O.6H_2O$, leitet sich also von dem Hydrat $Sb_2O_5.6H_2O$ ab. *Schaum.*

Zur Schwefelkohlenstoffbestimmung, von A. GOLDBERG. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1899], 75—80.)

Zur Untersuchung von Brennstoffen, von F. FISCHER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1899], 4—5.)

Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kohlenoxyds, von SCHLAGDENHAUFFEN und PAGEL. (*Compt. rend.* **128,** 309—312.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden, von G. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* **128,** 307—309.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Eisenoxyd, von O. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* **128,** 98—101.)

Über die Bedingungen der Bildung der Alkalikarbide, der Erdalkalikarbide und des Magnesiumkarbids, von H. MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* **16,** 145—152.)

Die Ergebnisse wurden bereits in den *Compt. rend.* **126,** 302—308, mitgeteilt. *Schaum.*

Über Acetylenkupfer, von M. FREUND und L. MAI. (*Acetylen in Wissensch. u. Indust.* [1898], 285—286.)

Acetylenpulver explodiert nur dann freiwillig, wenn es beim Trocknen der Einwirkung von Luft, resp. Sauerstoff ausgesetzt war. Erfolgt die Explosion in einer Acetylenatmosphäre, so teilt sie sich derselben nicht mit. *Schaum.*

Experimentelle Untersuchungen über die Bildung der Minerale im Magma, von J. MOROZEVICZ. (*Tschermaks Mitteilungen* **18,** 105—240.)

Analysen von Tysonit, Bastnäsit, Prosopit, Jeffersonit, Covellit und Enargit, von W. F. HILLEBRAND. (*Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [4] **7,** 51—57.)

Bestimmung der Borsäure, von F. A. GOOCH und L. C. JONES. (*Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] **7,** 34—40.)

Die Bestimmung des Kaliums als Perchlorat, von F. S. SHIVER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21,** 33—42.)

Über die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes, ausgehend von den Elementen, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **128,** 384—387.)

Für die Reaktion

$$Ca + 2H_2O = H_2 + CaO_2H_2 \text{ (gesättigt)}$$

wurde im Mittel die Wärmetönung zu 94.10 Cal. bestimmt. Hieraus ergiebt sich die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes CaO zu 145 Cal. und diejenige des festen CaO_2H_2 zu 229.1 Cal. Die Bildungswärme des Kalkes ist gröfser als die der Oxyde von K, Na, Li. Diese Metalle werden aus ihren Oxyden durch Ca ausgeschieden. *Schaum.*

Über die Darstellung und die Eigenschaften des Calciumarsenids, von P. LEBEAU. (*Compt. rend.* **128,** 95—98.)

Über das mittels Strontiumkarbonat und Schwefeldampf dargestellte phosphoreszierende Strontiumsulfid, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* **128,** 427.)

Verdrängung von Metallen durch Magnesium, von E. G. BRYANT. (*Chem. News* **79,** 75—76.)

Das Formaldoxim als Reagenz zum Nachweis der Gegenwart geringer Spuren Kupfer, von A. BACH. (*Compt. rend.* **128,** 363—365).

Über die Einwirkung von Magnesium auf stickstoffhaltige Verbindungen, insbesondere auf Cyanide, von W. Eidmann. (*Journ. prakt. Chem.* **59**, 1—22.)

Hydrargyrum oxycyanatum, von v. Pieverling. (*Pharm. Centr.-H.* **40**, 22—23.)

Einige elektrochemische und thermochemische Verhältnisse des Zink- und Kadmiumamalgams, von Th. W. Richards und G. N. Lewis. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 1—12.)

Die elektromotorischen Kräfte von Amalgam-Konzentrationsketten, sowie von Ketten aus reinem Metall einerseits und seinem Amalgam andererseits wurden nach einer näher beschriebenen, sehr empfindlichen Methode bestimmt. Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Kadmiumamalgam bis zur Konzentration von 3 % und Zinkamalgam bis zu ca. 1 % gehorchen genau dem Gesetz verdünnter Lösungen. Feste Elektroden aus fein zerteiltem Metall geben sehr konstante Potentiale. Die Potentialdifferenz zwischen reinem Metall und seinem gesättigten Amalgam beträgt bei Zink nur wenige Millivolt, bei Kadmium 0.045 Volt bei 30°. Nach der Helmholtz'schen Gleichung ergiebt sich die Amalgamationswärme des Cadmiums zu + 505 Cal., diejenige des Zinks zu — 2255 Cal.
Schaum.

Die Verbreitung von Kupfer in der Pflanzenwelt, von G. B. Frankforter. (*Chem. News* **79**, 44—45.)

Über die Einwirkung alkalischer Formaldehydlösung auf die Halogenverbindungen des Silbers und auf Silberrhodanid, von L. Vanino. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 3136—3139.)

Das „latente“ photographische Bild, von R. Ed. Liesegang. (*Chem. Ztg.* **23**, 4—5.)

Die chemische Wirkung der X-Strahlen, von P. Villard. (*Compt. rend.* **128**, 237—239.)

Über die Gleichartigkeit gewisser chemischer Wirkungen des elektrischen Stromes und des Magnetismus auf Bromsilbergelatinetrockenplatten, von E. Jahr. (*Elektrochem. Zeitschr.* **5**, 197—199.)

Über die Eigenschaften des Aluminiums, von A. Ditte. (*Ann. Chim. Phys.* **16**, 152—220.)

Die Untersuchungen sind bereits in den *Compt. rend.* **127**, 919—924 mitgeteilt worden.
Schaum.

Über einige Eigenschaften des Aluminiums, von A. Ditte. (*Compt. rend.* **128**, 195—201.)

Über die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen schwache Säuren, von P. Degener. (*Hygien. Rundsch.* **9**, 116—117.)

Während schweflige Säure allein das Aluminium nicht angreift, tritt bei Gegenwart von Chloriden (Kochsalz) die Reaktion sofort ein. *Schaum.*

Die wasserhaltigen Aluminiumsilikate, von Sh. Kasai. (*Krystallogr. Zeitschr.* **30**, 653.)

Volumetrische Bestimmung des Cers, Anwendung, von A. JOB. (*Compt. rend.* **128**, 101—102.)

Über die Peroxydation des in Alkalikarbonaten gelösten Cers, von A. JOB. (*Compt. rend.* **128**, 178—181.)

Über die Reduzierbarkeit der Metalloxyde, von H. HÉLIER. (*Bull. Soc. Chim.* **21**, 43—44.)

Elektrolytisches Bleiweiſs, von A. ZUCKER. (*Pharm. Ztg.* **44**, 22—23.)

Über ein neues Chromoxydhydrat, von C. BAUGÉ. (*Bull. Soc. Chim.* **21**, 44—47.)

Über den gleichen Gegenstand wurde bereits in den *Compt. rend.* **127**, 551—553, berichtet. *Schaum.*

Über die Analyse von Molybdänverbindungen, von H. BREARLEY. (*Chem. News* **79**, 2—5 und 14—15.)

Zur Bestimmung des Wolframs, von H. BREARLEY. (*Chem. News* **79**, 64—66.)

Die Bestimmung von Mangan mit Kaliumpermanganat, von F. W. DAW. (*Chem. News* **79**, 25.)

Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einflusse von Katalysatoren, von J. WAGNER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 33—78.)

Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung, eine vergessene Methode, von WILLENZ. (*Ann. Chim. anal. app.* **4**, 37—41.)

Untersuchungen über den chemischen Zustand der in Hüttenprodukten enthaltenen verschiedenen Elemente, von A. CARNOT und GOUTAL. (*Compt. rend.* **128**, 207—211.)

Beiträge zur Anwendung der Lösungstheorie auf Metalllegierungen, von H. v. JÜPTNER. (*Stahl und Eisen* **19**, 23—28.)

Siliciumeisen mit hohem Siliciumgehalt, seine Eigenschaften, Herstellung und Anwendbarkeit, von C. DE CHALMOT. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 59—66.)

Eisentitanlegierung, von ROSSI. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **5**, 332—333.)

Über die Legierungen von Eisen und Nickel, von F. OSMOND. (*Compt. rend.* **128**, 304—307.)

Einfache und empfindliche Reaktion auf Kobalt, von N. RUSTING. (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **11**, 42.)

Italienische Referate.

Bearbeitet von A. Miolati.

Die Einwirkung des Kaliumpermanganats und des Natriumsuperoxyds auf die Säuren des Schwefels und des Jods, von A. Longi und L. Bonavia. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 325.)

Auf Grund ihrer Versuche kommen Verf. zu folgenden Schlüssen: Das Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels, mit Ausnahme der Dithionsäure (S_2O_6), zu Schwefelsäure. Unter denselben Umständen werden die Jodide in Jodate umgewandelt. Das Natriumsuperoxyd oxydiert ebenfalls alle niederen Oxydationsstufen des Schwefels zu Schwefelsäure, mit Ausnahme der Dithionsäure, welche nur langsam und unvollständig oxydiert wird. Das Natriumsuperoxyd übt dagegen keine Wirkung auf die Jodide und Jodate aus. Auf Jod wirkt das Natriumsuperoxyd unter Bildung von Jodnatrium, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind, unter Bildung dagegen von sauerstoffhaltigen Verbindungen des Jods, wenn die Lösungen konzentriert sind.

Über einige spezielle Fälle der Bestimmung des Jods und des Schwefels, von A. Longi und L. Bonavia. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 336.)

Die von den Verf. vorgeschlagenen Methoden gründen sich auf das Verhalten der Säuren des Schwefels und des Jods gegen Kaliumpermanganat und Natriumsuperoxyd, und ferner auf die Reduzierbarbeit der Jodsäure in alkalischer Lösung.

Die Reduktion der Jodsäure in alkalischer Lösung gelingt sehr gut durch Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur.

Die untersuchten Bestimmungsmethoden sind zwei; die erste ist gravimetrisch für Schwefel und volumetrisch für das Jod, die zweite ist gravimetrisch für beide Elemente.

1. Die Lösung, welche Schwefel und Jod in ihren verschiedenen Oxydationsstufen enthält, wird mit Pottasche alkalisch gemacht und durch überschüssiges Kaliumpermanganat oxydiert. Man entfärbt mit Alkohol, säuert mit Essigsäure und filtriert. In einem Teil des Filtrats wird die Schwefelsäure durch Barymchlorid bestimmt; ein anderer Teil wird mit Jodkalium und Salzsäure behandelt und das aus dem Jodat ausgeschiedene Jod mittels Hyposulfit bestimmt. Man kann auch die mit Kaliumpermanganat oxydierte und vom Mangandioxyd abfiltrierte Flüssigkeit mit Salpetersäure ansäuren und mit Baryumnitrat fällen. In dem gesamten Filtrat kann man wie oben das Jod bestimmen.

2. Die ursprüngliche Lösung kann auch durch Natriumsuperoxyd oxydiert werden, wobei aller Schwefel in Sulfat überführt wird; das unveränderte Per-

oxyd wird nachher zerstört und die Lösung durch Zinkstaub reduziert, wobei die Jodate in Jodide umgewandelt werden.

Die Lösung kann nun entweder mit Essigsäure angesäuert und mit Baryumacetat gefällt werden; aus der von Baryumsulfat befreiten Flüssigkeit kann das Jod als Jodsilber ausgeschieden werden; oder man fällt zuerst das Jod mit Silbernitrat und nachher die Schwefelsäure durch Baryumnitrat aus.

Die beschriebenen Methoden können Anwendung finden, wenn der Schwefel in Form von Sulfiten, Thiosulfaten, Trithionaten, Tetrathitionaten, Sulfiden, Polysulfiden, neben Jod (in Form von Jodiden und Jodaten) vorhanden ist, nicht aber, wenn Dithionaten anwesend sind, weil dieselben durch Kaliumpermanganat garnicht, durch Natriumsuperoxyd nur langsam und unvollständig angegriffen werden.

Trennung des Schwefels der Dithionsäure von demjenigen der anderen Säuren des Schwefels, von A. Longi und L. Bonavia. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 341.)

Alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels mit Ausnahme der Dithionate werden durch Kaliumpermanganat oder Kaliumhypobromid in alkalischer Lösung zu Schwefelsäure oxydiert. Man bestimmt daher die von diesen Verbindungen gelieferte Schwefelsäure durch Fällen mit Baryumacetat in geringerem Überschuſs, das Filtrat wird alsdann mit Königswasser oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure bei Anwesenheit von Chlorbaryum oxydiert, wobei der Schwefel der Dithionsäure als Baryumsulfat gefällt wird.

Untersuchungen über das Quecksilbercyanid, von L. Prussia. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 113.)

Das Quecksilbercyanid verbindet sich mit Leichtigkeit mit dem Quecksilberoxyd und den verschiedenen Merkurisalzen. Verf. hat die Verbindungen mit dem Chlorid, Bromid, Nitrat und Acetat dargestellt, und zwar durch Vereinigung eines Moleküls des Cyanids mit einem des betreffenden Salzes.

Um zu sehen, ob das Quecksilbercyanid ein Elektrolyt ist oder nicht, hat Verf. das kryoskopische Verhalten und die elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen studiert. Aus den Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daſs das Quecksilbercyanid nicht in Ionen gespalten ist, was mit seinem von jenem der anderen Quecksilbersalzen abweichenden Verhalten übereinstimmt.

Verf. beschäftigt sich ferner mit der Toxikologie des Salzes.

Einwirkung des Schwefligsäureanhydrids auf Ruthensulfat, von U. Antony und A. Lucchesi. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 139.)

Schwefligsäureanhydrid wirkt auf eine Lösung von Ruthenisulfat, $Ru(SO_4)_2$, unter Bildung eines Produkts, welches den Eigenschaften nach als Ruthenodithionat, RuS_2O_6, zu betrachten ist. Der neue Körper ist in Wasser sehr leicht löslich und aus seinen Lösungen durch Alkohol fällbar. Die so gefällte Verbindung ist grauweiſs, pulvrig und in Säuren ohne Veränderung löslich. Beim Erhitzen im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom fängt schon bei 80° Schwefligsäureanhydrid an zu verlieren, bei höherer Temperatur verliert auch Schwefelsäureanhydrid und hinterläſst einen Rückstand von Oxyd. Kaliumpermanganat, in der Wärme, wandelt den Körper sehr langsam in Sulfat und Schwefelsäure um; die Oxydation ist aber in der Siedehitze viel energischer, so daſs auch eine partielle Bildung von Perruthensäure stattfindet. Auch durch Chlor, Brom, Königswasser Salpetersäure wird das Salz oxydiert. Die sauren wässerigen Lösungen fällen

Italienische Referate.

Bearbeitet von A. Miolati.

Die Einwirkung des Kaliumpermanganats und des Natriumsuperoxyds auf die Säuren des Schwefels und des Jods, von A. Longi und L. Bonavia. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 325.)

Auf Grund ihrer Versuche kommen Verf. zu folgenden Schlüssen: Das Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels, mit Ausnahme der Dithionsäure (S_2O_5), zu Schwefelsäure. Unter denselben Umständen werden die Jodide in Jodate umgewandelt. Das Natriumsuperoxyd oxydiert ebenfalls alle niederen Oxydationsstufen des Schwefels zu Schwefelsäure, mit Ausnahme der Dithionsäure, welche nur langsam und unvollständig oxydiert wird. Das Natriumsuperoxyd übt dagegen keine Wirkung auf die Jodide und Jodate aus. Auf Jod wirkt das Natriumsuperoxyd unter Bildung von Jodnatrium, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind, unter Bildung dagegen von sauerstoffhaltigen Verbindungen des Jods, wenn die Lösungen konzentriert sind.

Über einige spezielle Fälle der Bestimmung des Jods und des Schwefels, von A. Longi und L. Bonavia. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 336.)

Die von den Verf. vorgeschlagenen Methoden gründen sich auf das Verhalten der Säuren des Schwefels und des Jods gegen Kaliumpermanganat und Natriumsuperoxyd, und ferner auf die Reduzierbarbeit der Jodsäure in alkalischer Lösung.

Die Reduktion der Jodsäure in alkalischer Lösung gelingt sehr gut durch Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur.

Die untersuchten Bestimmungsmethoden sind zwei; die erste ist gravimetrisch für Schwefel und volumetrisch für das Jod, die zweite ist gravimetrisch für beide Elemente.

1. Die Lösung, welche Schwefel und Jod in ihren verschiedenen Oxydationsstufen enthält, wird mit Pottasche alkalisch gemacht und durch überschüssiges Kaliumpermanganat oxydiert. Man entfärbt mit Alkohol, säuert mit Essigsäure und filtriert. In einem Teil des Filtrats wird die Schwefelsäure durch Barymchlorid bestimmt; ein anderer Teil wird mit Jodkalium und Salzsäure behandelt und das aus dem Jodat ausgeschiedene Jod mittels Hyposulfit bestimmt. Man kann auch die mit Kaliumpermanganat oxydierte und vom Mangandioxyd abfiltrierte Flüssigkeit mit Salpetersäure ansäuren und mit Baryumnitrat fällen. In dem gesamten Filtrat kann man wie oben das Jod bestimmen.

2. Die ursprüngliche Lösung kann auch durch Natriumsuperoxyd oxydiert werden, wobei aller Schwefel in Sulfat überführt wird; das unveränderte Per-

1 Mol. Ferrinitrat zu zerlegen, müssen 19280000 Mol. Wasser anwesend sein. Daraus sieht man, daſs die Zerlegung dieser beiden Nitrate durch eine nahezu gleiche Wassermenge stattfindet; eine Thatsache, welche mit dem Satz in Einklang steht, daſs die Energie einer Säure von der Natur der mit ihr verbundenen Base unabhängig ist.

Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente, von O. Rebuffat. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 209.)

Verf. zieht aus seiner sehr umfangreichen Untersuchung die folgenden Schluſsfolgerungen.

Die qualitative Konstitution aller hydraulischen Cemente ist nach der Erhärtung die gleiche; sie bestehen aus einer Mischung von Calciumhydrat, von hydriertem Calciumsilikat und Calciumaluminat neben kleinen Quantitäten von inneren Schlacken. Das Calciumsilikat ist das Orthosilikat und entspricht der Formel $2(SiO_2.2CaO)H_2O$. In den kieselreichen Cementen muſs man auch eine kleine Menge von Metasilikat annehmen, welches sich nicht hydratisiert, aber mit den Aluminaten unter Bildung komplexer Calciumaluminiumsilikate reagiert. Diese Thatsache besitzt eine gewisse Wichtigkeit, um die Widerstandsfähigkeit dieser Cemente gegen Meerwasser zu erklären.

Die hydraulischen Cemente vor der Erhärtung können ihrer Konstitution nach in zwei Gruppen geteilt werden: 1. Kompakte, nicht krystallinische Cemente, welche aus einer Mischung von Kalk (die auch fehlen kann), Calciumorthosilikat und Calciumaluminat bestehen. Zu dieser Gruppe gehören die hydraulischen Kalke und die rasch erhärtenden Cemente. 2) Die zweite Gruppe, zu welcher die Portland- und die kieselreichen Cemente gehören, ist von den krystallinischen Cementen gebildet, welche aus einer krystallinischen Kombination oder Assoziation von $SiO_2.2CaO$, mit CaO und einem Calciumaluminat bestehen

Der Chemismus der Erhärtung besteht hauptsächlich in der Hydratation des Calciumorthosilikats zu $2(SiO_2.2CaO)H_2O$, welche auch von einer sekundären Hydration des Calciumaluminats begleitet sein kann. Diese zwei Reaktionen finden bei den verschiedenen Cementen mit verschiedenen Modalitäten statt, welche die vorhandenen Versuche noch nicht mit genügender Sicherheit feststellen können.

Bücherschau.

Handbuch des Chemikers und des Technikers, von Luigi Gabba. IV und 442 Seiten. Mailand bei U. Hoepli 1898.

Das sauber gedruckte Büchlein stellt eine Art italienischen Chemikerkalenders dar. Es bietet dem Leser eine Sammlung von Tabellen phsyikalicsher und chemischer Daten und eine Reihe chemisch-technischer Untersuchungsmethoden. Die Thatsache, dafs das Büchlein schon in zweiter Auflage erschienen ist, beweist, dafs es von seiten unserer Chemiker eine gute Anfnahme gefunden hat. Dem Buche ist eine Übersetzung der analytischen Tabellen von H. Will hinzugefügt. *Miolati.*

Die Fabrikation der Schwefelsäure, der Salpetersäure, des Natriumsulfats, der Salzsäure, von Dr. V. Vender. VIII und 312 Seiten. Mailand bei U. Hoepli 1897.

Verf. beschreibt kurz aber klar und vollständig die Fabrikation der Schwefelsäure und der mit ihr in Zusammenhang stehenden Verbindungen. Das Studium des kleinen Buches ist dem italienischen Chemie-Studierenden warm zu empfehlen, da sie leider auf der Universität keine Gelegenheit haben, sich mit der wirtschaftlich so wichtigen chemischen Technologie zu beschäftigen. Für die in der Industrie thätigen Chemiker ist gewifs das Buch zu kurz gefafst. Wir wären dem Verleger sehr verpflichtet, wenn er andere ähnliche Bücher erscheinen lassen würde; mögen sie auch klein und unbedeutend erscheinen, so üben sie doch immer einen erfreulichen Einflufs auf die Entwickelung unserer chemischen Industrie aus. *Miolati.*

Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialen, von Hanns Freiherr von Jüptner (*Sammlung chemischer und chem.-technischer Vorträge*, herausgegeben von F. B. Ahrens). Stuttgart 1898.

Zusammenstellung der üblichen Methoden der Heizwertsbestimmung mit besonderer Berücksichtigung eines vor einigen Jahren vom Verf. gemachten diesbezüglichen Vorschlags. Fr. Heusler.

Die Gewinnung des Goldes, Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des nassauischen Vereins für Naturkunde, von Dr. L. Grünhut. Wiesbaden 1898.

Das anziehend geschriebene Büchlein behandelt in eingehender Weise die verschiedenen Vorkommnisse des Goldes auf der Erde, ihren Abbau und die Gewinnung. Die kleine Schrift wird gewifs allseitige Anerkennung finden.

Richard Lorenz.



Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

III. Mitteilung.

Experimentell bearbeitet von H. LIENAU, K. BIERBRAUER und M. PLATSCH.

In das ausgedehnte Gebiet der komplexen anorganischen Verbindungen ist erst durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation Klarheit gebracht. Die Unterscheidung dieser Körper von Doppelsalzen in eindeutigem Sinne ist durch die physikalisch-chemische Untersuchung wässeriger Salzlösungen ermöglicht. Hat dadurch einerseits der Begriff der „Komplexität“ eine viel schärfere Begrenzung erfahren und wurden zahlreiche Verbindungen, die man bis dahin nur ihrer komplizierten Zusammensetzung halber als komplexe Salze betrachtete, den Doppelsalzen zugewiesen,[1] so zeigte sich doch auf der anderen Seite wieder, dafs die Zahl der wirklich komplexen Verbindungen gerade unter den verhältnismäfsig sehr einfach zusammengesetzten Salzen eine viel gröfsere sei, als man bisher angenommen hatte. Die Doppelhalogenverbindungen vieler Metalle, wie des Quecksilbers, Kadmiums, Zinns, der Platinmetalle und anderer, gehörten, um nur eine Gruppe als Beispiel anzuführen, hierher, und dadurch erklärten sich auf einmal manche eigentümlichen analytischen Beobachtungen, die vorher zu verschiedenen Hypothesen Veranlassung gegeben hatten, in einfacher und befriedigender Weise.

Dafs aufserordentlich nahe Beziehungen zwischen Doppelsalzen und komplexen Verbindungen bestehen, dafür spricht nicht nur die

[1] Vergl. W. MEYERHOFFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1804.

stöchiometrisch analoge Zusammensetzung mancher Körper, von denen einer der ersteren, der andere der zweiten Klasse angehört, sondern vor allem auch Übergänge von Doppelsalzen zu komplexen Verbindungen, und umgekehrt, die bei qualitativ gleich zusammengesetzten Salzen beobachtet werden. Es sei hier vor allem auf die Arbeiten[1] von Recoura über die Chromsulfate verwiesen, in denen derartige Beobachtungen am klarsten zum Ausdruck kommen.

Es ist daher wohl mehr als wahrscheinlich, dafs trotz des verschiedenen Verhaltens in wässeriger Lösung die festen Doppelsalze und komplexen Verbindungen gleichen strukturellen Bau haben und es erscheint als ein wesentliches Verdienst der Werner'schen Theorie,[2] dafs diese Beziehungen durch die Formeln zum Ausdruck gebracht werden. Eindeutig beweisen werden sich solche Anschauungen wohl kaum lassen, bevor nicht einwandsfreie Methoden zur Untersuchung des chemischen Aufbaues der Materie in festem Aggregatzustande vorliegen.

Eine Frage ist nun bei den bisherigen Versuchen über diese beiden Körperklassen vollständig unberührt geblieben: Woher kommt es, dafs zwei Bestandteile eines „Mischsalzes“[3] einmal ein komplexes Ion in wässeriger Lösung bilden, ein anderes Mal jedes für sich dissoziieren, und von welchen Eigenschaften der beiden Bestandteile ist dieses Verhalten abhängig?

Es läfst sich bei unserer Kenntnis der Dissoziationsvorgänge von vornherein sagen, dafs vor allem die Affinitätsgröfsen der Bestandteile hierauf von Einflufs sein können. Bei den einfachen Basen und Säuren ist die Stärke des Dissoziationsgrades abhängig von der Ionisierungstendenz des Anions und Kations, und man hat demgemäfs in der Bestimmung des Dissoziationsgrades ein Mittel an der Hand, die relative Basicität, bezw. Acidität der Basen und Säuren zu bestimmen. Ebenso steht der Dissoziationsgrad einfacher Salze in einem gewissen Zusammenhange mit der Ionisierungstendenz des Anions und Kations, ohne dafs sich allerdings bisher die

[1] *Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 1—34.

[2] Vergl. vor allem die Abhandlung über Chlorosalze (*Z. anorg. Chem.* **19**, 158).

[3] Als „Mischsalze“ sind sehr zweckmäfsig nach dem ausgezeichneten kleinen Werke von H. Biltz („Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie“, Kiel 1898) sowohl „Doppelsalze“ wie „komplexe Salze“ zusammenfassend zu bezeichnen.

Gröſse dieser Abhängigkeit direkt hat bestimmen lassen.[1] Auch bei Mischsalzen, die mehrere zur Anion-, bezw. Kationbildung befähigte Bestandteile enthalten, wird die Art der Dissoziation mit den Affinitätsgröſsen dieser Bestandteile im Zusammenhange stehen und es ist hier das erstrebenswerte Ziel zahlenmäſsig festzulegen, bei welchen Affinitätsverhältnissen die Bestandteile ein komplexes Ion oder andererseits mehrere einfache Ionen bilden müssen. Dieses letzte Ziel kann allerdings wohl erst in befriedigender Weise erreicht werden, wenn es möglich ist, absolute Zahlenwerte für den bisher noch ziemlich unklaren Affinitätsbegriff einzusetzen. Immerhin lassen auch jetzt schon gewisse Regeln für die Bildung komplexer Salze, bezw. Doppelsalze, allerdings vorläufig mehr in qualitativer Hinsicht, aus der Untersuchung vieler analog zusammengesetzter Verbindungen verschiedener nahe verwandter Elemente sich ableiten.

In dem Bestreben, wenn möglich, derartige Gesetzmäſsigkeiten aufzufinden, waren die in den früheren beiden Mitteilungen geschilderten Untersuchungen ausgeführt worden. Um festzustellen, inwieweit die Bildung komplexer Salze auf die Beständigkeit des komplexen Anions von den Affinitätsverhältnissen der Bestandteile abhängig sei, wurden komplexsaure Verbindungen anorganischer Oxyde mit organischen Säuren, deren Affinitätskonstanten bekannt sind, untersucht. Es wurde zunächst rein qualitativ festgestellt,[2] daſs nur mehrbasische organische Säuren von ziemlich starker Acidität mit anorganischen Metallsäuren, wie Wolframsäure und Molybdänsäure, unter Entstehung komplexer Verbindungen reagieren. Eingehender untersucht wurden sodann die Verbindungen dieser Metallsäuren mit Oxalsäure und hierbei gefunden, daſs, während verschiedene recht beständige Reihen von Molybdänoxalaten existieren, die Wolframsäure viel weniger reaktionsfähig ist.

Eine derartige Abhängigkeit der Reaktionen von der Acidität der Metalloxyde fand sich dann bei der eingehenden Untersuchung[3] der komplexen Oxalate der Thonerde, des Chrom- und Eisenoxyds bestätigt.

Durch Messungen an der freien Molybdänoxalsäure wurde festgestellt, daſs die Acidität der Oxalsäure durch die Verbindung mit

---

[1] Vergl. Ostwald, *Lehrb. allgem. Chem.* (2. Aufl.) **2**, 791.
[2] *Z. anorg. Chem.* **4**, 352—373.
[3] *Z. anorg. Chem.* **11**, 175—248.

der Molybdänsäure um ungefähr das Siebzigfache abgeschwächt ist. Dies Ergebnis ist für die Anschauung über die Entstehung komplexer Säuren, die nach Art der Salzbildung sich zu vollziehen scheint, von Wichtigkeit.[1]

Zur Vervollständigung dieser Ergebnisse sind die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen über die Verbindungen der Oxalsäure und ihrer Salze mit Urantrioxyd, Antimon-, Arsen- und Wismutsesquioxyd, sowie mit der Zinnsäure von den Herren HERMANN LIENAU, KARL BIERBRAUER und MAX PLATSCH ausgeführt. Die dabei gewonnenen Resultate dienen, wie am Schlusse dieser Mitteilung gezeigt ist, zur weiteren Stütze theoretischer Anschauungen über diese Körperklasse und gestatten einen etwas weiteren Ausbau dieser Theorie. Dieser bedarf aber, wie gleich hier hervorgehoben sein möge, seinerseits noch der Fundierung und mufs, ehe er als gesichert angesehen werden kann, durch weitergehende Versuche bestätigt werden.

I. Über Alkaliuranyloxalate.

Von HERMANN LIENAU.[2]

Verbindungen des Urantrioxyds mit Oxalsäure und ihren Salzen sind bisher noch wenig untersucht worden. PÉLIGOT[3] erhielt durch Fällung einer konzentrierten Lösung von Uranylnitrat mit Oxalsäure einen gelatinösen Niederschlag, der beim Rühren in der Wärme feinpulverig und krystallinisch wurde. Es war das normale Uranyloxalat $UO_2.CrO_4 + 3H_2O$.

Durch Auflösen dieses Salzes in einer Lösung von Ammoniumbioxalat erhielt derselbe Forscher ein Ammoniumsalz der Zusammensetzung $(NH_4)_2OUO_3.2C_2O_3 + 3H_2O$ und in analoger Weise etwas später EBELMEN[4] ein entsprechendes Kaliumsalz $K_2O.UO_3.2C_2O_3 + 3H_2O$.

Um die Einwirkungsweise des Urantrioxyds auf Alkalioxalate mit den früher untersuchten Reaktionen zwischen Molybdänsäure und Wolframsäure[5] einerseits und Oxalaten andererseits direkt ver-

[1] Um ein fest begründetes Urteil über diese Vorgänge zu gewinnen, werden die Affinitätskonstanten einer Reihe komplexer Säuren zu bestimmen und mit den Affinitätskonstanten ihrer Komponenten zu vergleichen sein. Dahin zielende Versuche sind bereits in Angriff genommen.

[2] „Beiträge zur Kenntnis der Uransalze". Inaug.-Dissert. von HERMANN LIENAU. (Berlin 1898.) Druck von O. BRANDSTETTER in Leipzig. S. 43—61.

[3] *Lieb. Ann.* **43**, 275.

[4] *Lieb. Ann.* **43**, 286.

[5] l. c.

gleichen zu können, wurde auch hier derart verfahren, daſs siedende wässerige Lösungen der oxalsauren Salze mit dem Metalltrioxyd abgesättigt wurden.

Zur Darstellung des Urantrioxyds wurde eine Urannitratlösung mit Ammoniak behandelt, der entstehende ammoniakhaltige Niederschlag getrocknet, fein zerrieben und 24 Stunden lang im Ölbade auf 250° erhitzt. Das erhaltene tieforange-gelbe Pulver war vollständig ammoniakfrei und äuſserst reaktionsfähig.

Die wässerigen Lösungen neutraler Alkalioxalate lösen in der Siedehitze nur geringe Spuren des Trioxyds auf. Ausgenommen ist das Ammoniumoxalat, aus dessen Lösung bei anhaltendem Kochen das Urantrioxyd Ammoniak frei macht, bis Ammoniumbioxalat entstanden ist. Demgemäſs verläuft hier die Reaktion ebenso wie zwischen Urantrioxyd und Ammoniumbioxalat.

Die Lösungen der sauren Alkalioxalate lösen dagegen in der Siedehitze eine bedeutende Menge des Urantrioxyds auf. Sie wurden mit dem Oxyde abgesättigt, die tiefgelben Lösungen, nach dem Abfiltrieren des ungelösten Urantrioxyds auf dem Wasserbade eingeengt und aus ihnen beim Erkalten gut krystallisierende Salze von gelber Farbe erhalten.

Kaliumuranyloxalate.

Aus der Lösung krystallisierten zuerst glänzende, gelbe Krystalle monokliner Form aus. Die Analysen[1] führten zu der Formel:

$$K_2O.2UO_3.3C_2O_3.4H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:			
K_2O	= 94	9.85 %	10.03	10.11	9.98 %	
$2UO_3$	= 574.8	60.08 „	60.24	60.23	60.31 „	
$3C_2O_3$	= 216	22.57 „	22.78	22.85	22.37	22.39 %
$4H_2O$	= 72	7.50 „				
	956.8					

Aus der Mutterlauge krystallisierte in hellgefärbten, nicht glänzenden, zu Krusten vereinigten Krystallen eine zweite Verbindung, deren Analyse die Zusammensetzung ergab:

$$K_2O.UO_3.2C_2O_3.3^1/_2H_2O.$$

[1] Zur Analyse wurde die Substanz geglüht und in der salzsauren Lösung des entstehenden ziegelroten Rückstandes Uran und Alkali durch Schwefelammon getrennt. Oxalsäure wurde durch Titration mit Permanganat bestimmt.

		Berechnet:	Erhalten:	
K_2O	= 94	16.01 %	16.27	16.46 %
UO_3	= 287.4	48.82 „	48.83 %	
$2C_2O_3$	= 144	24.46 „	24.53	24.28 %
$3^1/_2H_2O$	= 63	10.71 „		
	588.4			

Die zweite Verbindung will EBELMEN[1] durch Absättigung einer Lösung von Kaliumbioxalat mit PÉLIGOT's Uranoxalat erhalten haben. Das erste Salz dagegen beschreibt er nicht, doch hat er durch Zusatz eines Überschusses von Kaliumbioxalat zu PÉLIGOT's Uranoxalat einen anderen Körper der Zusammensetzung

$$3K_2O.2UO_3.5C_2O_3.10H_2O$$

gewonnen. Um diese Angaben zu kontrollieren, wurde PÉLIGOT's Uranyloxalat dargestellt und ganz den Angaben des Entdeckers entsprechend erhalten.

$$UO_3.C_2O_3.3H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:	
UO_3	= 287.4	69.42 %	69.31	69.24 %
C_2O_3	= 72	17.39 „	17.68	17.66 „
$3H_2O$	= 54	13.19 „		
	413.4			

Bei der Absättigung einer Kaliumbioxalatlösung mit diesem Uranoxalat nach den Angaben von EBELMEN wurde jedoch nur die Verbindung

$$K_2O.2UO_3.3C_2O_3.4H_2O$$

gewonnen. Das Salz liefs sich aus konzentrierter Lösung unzersetzt umkrystallisieren. Trotz wiederholter Versuche wurden die von EBELMEN beschriebenen Körper nicht erhalten.

Natriumuranyloxalat.

Durch Absättigung von Natriumbioxalat mit Urantrioxyd wurde nur ein Salz in feinen, glänzenden, gelben Blättchen erhalten. Dieselbe Verbindung — und nur diese — konnte durch Absättigung von Bioxalat mit PÉLIGOT's Uranoxalat dargestellt werden. Das ziemlich schwer lösliche Salz liefs sich unzersetzt umkrystallisieren.

---

[1] l. c.

$Na_2O.UO_3.2C_2O_3.4H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten:		
Na_2O	= 62	10.78 %	10.55	10.59	10.44 %
UO_3	= 287.4	49.90 „	49.82	49.61	49.82 „
$2C_2O_3$	= 144	25.00 „	25.00	25.10	24.94 „
$4H_2O$	= 72				
	565.4				

Ammoniumuranyloxalat.

Ein Ammoniumsalz wurde nach denselben Methoden wie das Natriumsalz in grofsen, gelben, durchsichtigen Krystallen monoklin, Zwillinge bildend, erhalten. Auch hier konnte nur eine Verbindung gewonnen werden:

$(NH_4)_2O.UO_3.2C_2O_3.2H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten:		
$(NH_4)_2O$	= 52	10.00 %		9.61	9.78 %
UO_3	= 287.4	55.27 „	55.41	55.21	55.25 %
$2C_2O_3$	= 144	27.69 „	27.61	27.54	27.51 „
$2H_2O$	= 36	7.04 „			
	519.4				

Cäsiumuranyloxalat.

Da dem Kaliumsalze $K_2O.2UO_3.3C_2O_3.4H_2O$ analog zusammengesetzte Verbindungen weder mit Ammonium-, noch dem Natriumbioxalat erhalten werden konnten, wurde das entsprechende Cäsiumsalz dargestellt, um festzustellen, ob diese Verbindungsstufe nur dem Kalium eigentümlich sei oder sich auch bei dem ihm nächststehenden Elemente finde. Es krystallisierte die Verbindung in kleinen, gelbgrünen, monoklinen Tafeln, die sowohl in heifsem wie in kaltem Wasser fast unlöslich waren.

Die Analyse führte zu der Formel:

$Cs_2O.2UO_3.3C_2O_3$.

		Berechnet:	Erhalten:	
Cs_2O	= 282	26.01 %	26.15	26.80 %
$2UO_3$	= 574.8	53.79 „	53.82	53.81 „
$3C_2O_3$	= 216	20.20 „	20.34	20.27 „
	1072.8			

Die eigentümliche Zusammensetzung des Kaliumsalzes findet hierdurch ihre volle Bestätigung.

Merkwürdigerweise gelang es nicht, ein der anderen Verbindungsreihe angehöriges Cäsiumsalz darzustellen; mehrfach wiederholte Versuche führten stets zu demselben Körper.

Lithiumuranyloxalat.

Dieses Salz wurde sowohl durch Absättigung von Lithiumbioxalat mit Urantrioxyd wie mit PÉLIGOT's Uranyloxalat aus sehr konzentrierter Lösung in grofsen monoklinen Krystallen erhalten. Dieselben waren jedoch nicht rein. Es verblieb bei der Umkrystallisation ein homogenes, mikrokrystallinisches, gelbes, fast unlösliches Pulver. Dasselbe enthielt kein Lithium und erwies sich als ein basisches Uranyloxalat der Zusammensetzung

$$2UO_3.C_2O_3.7H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:
$2UO_3$	= 574.8	74.38 %	74.24 %
C_2O_3	= 72	9.31 „	9.21 „
$7H_2O$	= 126	16.31 „	
	772.8		

Das nach beiden verschiedenen Methoden dargestellte Lithiumsalz hatte dieselbe Zusammensetzung:

$$Li_2O.UO_3.2C_2O_3.4^1/_2H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:	
Li_2O	= 30	5.53 %	5.68	5.67 %
UO_3	= 287.4	52.93 „	53.13	53.06 „
$2C_2O_3$	= 144	26.52 „	26.60	26.55 „
$4^1/_2H_2O$	= 81	15.02 „		
	542.4			

Baryumuranyloxalat.

Die erhaltenen Alkaliuranyloxalate der Zusammensetzung $R_2O.UO_3.2C_2O_3$ wurden in wässeriger Lösung mit Erdalkalichloriden umgesetzt. Bei Zusatz von Calciumchlorid, sowie dem Strontiumchlorid blieben die Lösungen zunächst klar und setzten beim Stehen in der Kälte erst nach 12 Stunden, beim Sieden nach ungefähr $^1/_2$ Stunde Niederschläge der betreffenden Erdoxalate ab. Die Oxalsäure wurde hierbei jedoch niemals quantitativ aus der Lösung entfernt.

Bei der Umsetzung mit Baryumchlorid erstarrte die Lösung nach einiger Zeit bei geeigneter Konzentration zu einem Gemenge

feiner weifsgelber Nadeln. Die mikroskopische Untersuchung sowohl wie die Analyse zeigte jedoch, dafs das erhaltene Produkt nicht homogen war, sondern stets wesentliche Beimengungen von Baryumoxalat enthielt, die durch Umkrystallisation nicht ganz zu entfernen waren, da beim Lösen der gelben Nadeln stets eine teilweise Zersetzung des Baryumuranyloxalates — als solches war das erhaltene Produkt anzusprechen — eintrat.

Die Analyse einer mehrfach umkrystallisierten Darstellung, die verhältnismäfsig wenig Baryumoxalat enthielt, gestattete jedoch die Zusammensetzung des Salzes zu ermitteln, dem die Formel:

$$BaO.UO_3.2C_2O_3.10H_2O$$

zukommt. Das analysierte Produkt war ein Gemenge von

$$3(BaO.UO_3.2C_2O_3.10H_2O)+BaC_2O_4.$$

		Berechnet:	Erhalten:	
4BaO	=612	24.30 %	24.16	24.41 %
$3UO_3$	=862.2	34.24 „	34.49	34.35 „
$7C_2O_3$	=504	20.01 „	20.19	19.97 „
$30H_2O$	=540	21.45 „		
	2518.2			

Dieses Verhalten der Uranyloxalate bei der Umsetzung mit Erdalkalichloriden zeigt, dafs wenigstens in den Verbindungen der Zusammensetzung $R_2O.UO_3.2C_2O_3$ komplexe Verbindungen mit dem komplexen Ion $UO_2(C_2O_4)_2$ = vorliegen.

Um diese Annahme zu belegen, wurden Leitfähigkeitsbestimmungen des Natriumsalzes ausgeführt. Es wurden hierbei folgende Werte für die äquivalente Leitfähigkeit bei 25° ermittelt.

$$^1/_2(UO_2(C_2O_4)_2Na_2.2H_2O).$$

v:	32	64	128	256	512	1024
λ:[1]	66.0	72.5	76.9	81.7	86.1	90.8

Es ergiebt sich hieraus $\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 24.8$, ein annähernd normaler Wert für ein neutrales Salz einer zweibasischen Säure.

Ferner wurden Versuche unternommen, die Überführungszahlen desselben Salzes zu bestimmen, doch wurden keine befriedigenden Zahlenwerte erzielt, da an der Kathode sehr schnell Zersetzung des Komplexes durch das gebildete Alkali eintrat. Immerhin liefs sich

[1] Im Mittel aus drei Bestimmungen.

mit Bestimmtheit feststellen, dafs in diesen Körpern das Uranyl mit der Oxalsäure wandert, also ein Bestandteil des Anions ist, während Parallelversuche mit dem bekannten Uranylkaliumsulfat $K_2(UO_2)(SO_4)_2 + 3H_2O$, einem unzweifelhaften Doppelsalze von Uranylsulfat mit Kaliumsulfat, zeigten, dafs dort das Uranyl als Kation auftritt.

Während nun hiernach die Verbindungen $R_2O.UO_3.2C_2O_3$ als Salze eines komplexen Ions aufzufassen sind und die Struktur

$$O_2U=(COO—COOR)_2$$

haben, ist die zu dieser Reihe gehörige freie Säure nicht existenzfähig; es bildet sich bei Versuchen, dieselbe darzustellen, nur das oxalsaure Uranyl $O_2U.C_2O_4$.

Als Doppelsalze dieser beiden Verbindungen sind wahrscheinlich das Kalium-, bezw. Cäsiumsalz:

$$R_2O.2UO_3.3C_2O_3$$

zu betrachten; denn blieb eine verdünnte wässerige Lösung dieses Kaliumsalzes einige Zeit stehen, so schied sich das Uranyloxalat $UO_2.C_2O_4$ bald quantitativ ab, während als anderer Bestandteil die komplexe Verbindung $O_2U=(COO—COOR)_2$ in der Lösung verblieb.

II. Verbindungen des Antimontrioxyds und Wismutoxyds mit Alkalioxalaten.

Von Karl Bierbrauer.[1]

In einer früheren Mitteilung[2] war gezeigt worden, dafs die Sesquioxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens grofse Neigung zeigen, mit oxalsauren Salzen zu komplexen Verbindungen sich zu vereinigen. Die Mannigfaltigkeit der entstehenden Körper, sowie ihre Beständigkeit steht, wie auch hier nachgewiesen werden konnte, in naher Beziehung zu den Affinitätsgröfsen der Sesquioxyde. Es waren Verbindungen der folgenden Zusammensetzung erhalten worden.

1. $3R_2O.M_2O_3.6C_2O_3$.
2. $2^1/_2R_2O.M_2O_3.5C_2O_3$.
3. $2R_2O.M_2O_3.4C_2O_3$.
4. $R_2O.M_2O_3.4C_2O_3$.

($R=K$, Na, NH_4, $M=Al$, Cr, Fe).

[1] „Über Verbindungen der Oxalsäure und ihrer Alkalisalze mit Arsen, Antimon und Wismuttrioxyd". Inaug.-Dissert. von Karl Bierbauer (Basel 1898).

[2] l. c.

Hinzugefügt sei, dafs auch andere nahestehende Sesquioxyde, wie die des Kobalts und Mangans, Doppeloxalate des ersten Typus bilden, wie KEHRMANN[1] nachgewiesen hat. Auch diese Verbindungen sind höchst wahrscheinlich komplexe Salze und bedürfen in dieser Beziehung noch einer eingehenderen Untersuchung, und es erscheint sehr wahrscheinlich, dafs auch andere verwandte Körper, wie z. B. Vanadinsesquioxyd und Titansesquioxyd, die nach den schönen Arbeiten von PICCINI[2] ausgezeichnet zur Alaunbildung befähigt sind, sich ganz ebenso verhalten.

Es war nun zu untersuchen, ob die Sesquioxyde fernerstehender Elemente analoge Verbindungen bilden, ob diese Salze den komplexen Verbindungen zuzurechnen sind, und ob auch hier die Komplexität in Beziehungen zu der Affinität der Sesquioxyde steht. Dafs Antimonsesquioxyd, sowie das entsprechende Oxyd des Arsens und wahrscheinlich auch des Wismuts komplexe Körper gerade mit organischen Säuren bilden, dafür sprechen die bekannten Verbindungen des Brechweinsteintypus.

Um zu ermitteln, inwieweit auch die Oxalsäureverbindungen dieser Oxyde den beobachteten Gesetzmäfsigkeiten sich einordnen, war ein bereits vorliegendes gröfseres Beobachtungsmaterial experimentell zu prüfen.

PÉLIGOT[3] erhielt durch Absättigen von Oxalsäure mit frisch gefälltem Antimonoxyd ein oxalsaures Antimonoxyd der Formel

$$Sb_2O_3.2C_2O_3+H_2O.$$

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde bei späteren Untersuchungen anderer Autoren bestätigt.

Angeregt durch die Untersuchung des Brechweinsteins und der analogen anderen weinsauren Salze suchten eine ganze Anzahl von Chemikern Verbindungen der Oxalsäure, die neben Antimonoxyd noch Alkali enthielten, darzustellen. Es gelang dies zunächst nur mit Kaliumbioxalat. Schon LASSAIGNE,[4] sowie bald darauf BUSSY[5]

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1595; **24**, 2325.

[2] *Z. anorg. Chem.* **11**, 106; **13**, 441; **17**, 355. Für Vanadinsesquioxyd hat sich diese Vermutung kurz nach Beendigung dieser Arbeit durch die Mitteilung von PICCINI und BRIZZI (*Z. anorg. Chem.* **19**, 394) bestätigt.

[3] *Ann. Chim. Phys* [3] **20**, 283.

[4] *Journ. Chim. med.* **8**, 278; *Mag. Pharm.* **19**, 142.

[5] *Journ. Pharm.* **24**, 616.

und später PÉLIGOT[1] erhielten durch Absättigung einer Lösung des Oxalats mit frisch gefälltem Ammontrioxyd schön krystallisierte Verbindungen, deren richtige analytische Festlegung jedoch, wie später festgestellt wurde, ihnen nicht gelang.

SOUCHAY und LENSSEN[2] stellten eine Reihe anderer Antimonoxydverbindungen rein dar; ihre Ergebnisse wurden durch die bald darauf folgende ausgedehnte Untersuchung von N. SVENSSON[3] teils bestätigt, teils wesentlich erweitert.

Endlich hat noch RAMMELSBERG[4] eine Reihe von Alkaliantimonoxalaten dargestellt, so dafs bisher die folgenden Verbindungen in der Litteratur angegeben sind:

Verbindung	
$Sb_2O_3.2C_2O_3+H_2O$	SVENSSON.
$K_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3+H_2O$	
$3K_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3+6H_2O$ und $+8H_2O$	
$2K_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3+4H_2O$	
$5K_2O.Sb_2O_3.10C_2O_3+7H_2O$	
$3Na_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3+9H_2O$	
$3(NH_4)_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3+4H_2O$	
$(NH_4)_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3+10H_2O$	
$3(NH_4)_2O.2Sb_2O_3.9C_2O_3+16H_2O$	
$4(NH_4)_2O.Sb_2O_3.8C_2O_3+16H_2O$	
$5K_2O.2Sb_2O_3.11C_2O_3+7H_2O$	RAMMELSBERG.
$2K_2O_3.7C_2O_3+4H_2O$	
$5Na_2O.2Sb_2O_3.11C_2O_3+15H_2O$	
$5(NH_4)_2O.2Sb_2O_3.11C_2O_3+7H_2O$	

Das Kaliumsalz $3K_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3+6$ oder $8H_2O$ findet in der Färberei als Ersatz für Brechweinstein eine umfangreiche Verwendung. Das technische Präparat hat jedoch keine konstante Zusammensetzung und ist deswegen schon der Gegenstand einiger Untersuchungen, so von PERCY KAY[5] und WAGENER[6] geworden.

An Verbindungen von Oxalaten mit arseniger Säure findet sich bisher nur ein von SOUCHAY und LENSSEN[7] angeblich erhaltene Salz der Zusammensetzung:

$$3K_2O.As_2O_3.6C_2O_3+6H_2O.$$

[1] l. c.
[2] *Lieb. Ann.* **105**, 249 ff.
[3] Lunds Univers. Arskrift 1867. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8**, 314.
[4] *Pogg. Ann.* **93**, 177.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 546.
[6] Ebendaselbst **22**, 288.
[7] l. c.

Von Verbindungen des Wismutoxyds mit Oxalsäure und Alkalioxalaten sind die folgenden beschrieben worden:

$Bi_2O_3.3C_2O_3 + 6H_2O$ [1] oder $7^1/_2H_2O$ [2]
$Bi_2O_3.2C_2O_3 + 1^1/_2H_2O$ [3]
$K_2O.Bi_2O_3.4C_2O_3 + 12H_2O$ [4]
$15(NH_4)_2O.Bi_2O_3.18C_2O_3 + 24H_2O$ [2]
$11K_2O.Bi_2O_3.14C_2O_3 + 24H_2O$ [2]
$7K_2O.Bi_2O_3.10C_2O_3 + 24H_2O$ [2]

Oxalsaures Antimonoxyd.

PÉLIGOT beschreibt, wie oben erwähnt, eine Verbindung der Zusammensetzung $Sb_2O_3.2C_2O_3 + H_2O$. SVENSSON erhielt den gleichen Körper bei Fällung einer Lösung von Antimontrioxyd in Weinsäure mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung als krystallinisches Pulver. Ein schon früher von BERZELIUS[5] beschriebener Körper der Zusammensetzung $Sb_2O_3.3C_2O_3$ konnte trotz vielfacher Versuche von den späteren Autoren nicht erhalten werden.

Bei der Wiederholung des von SVENSSON beschriebenen Versuches wurde das Salz als ein schneeweifser, aus gut ausgebildeten mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten.

Seine Untersuchung[6] führte zu Werten, die bis auf den Wassergehalt mit den Resultaten PELIGOT's und SVENSSON's übereinstimmen und die Zusammensetzung ergeben:

$$Sb_2O_3.2C_2O_3.1^1/_2H_2O.$$

	Berechnet für $Sb_2O_3.2C_2O_3.1^1/_2H_2O$:	Berechnet für $Sb_2O_3.2C_2O_3.H_2O$:	Erhalten:		Erhalten von SVENSSON:
Sb_2O_3	= 62.74 %	64.00 %	62.63	62.40 %	63.81 %
C_2O_3	= 31.37 „	32.00 „	31.41	31.47 „	31.39 „
H_2O	= 5.89 „	4.00 „			

[1] SCHWARZENBERG, *Lieb. Ann.* **64**, 126. MUIR, *Jahresber.* **1878**, 293.
[2] SOUCHAY und LENSSEN, l. c.
[3] HEINZ, *Lieb. Ann.* **111**, 205.
[4] SVENSSON, l. c.
[5] *Lehrb. d. Chemie* (5. Aufl.) **3**, 1124.
[6] Zur Bestimmung der antimonigen Säure wurden gewogene Mengen des Salzes unter Zusatz von Weinsäure gelöst, die Lösung mit Natriumbikarbonat übersättigt und mit $^1/_{20}$-norm. Jodlösung titriert. Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde aus einer schwefelsauren Lösung des Salzes Antimontrisulfid durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und im Filtrat nach dem Wegkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffes die Oxalsäure mit Permanganatlösung titriert.

Wie ersichtlich, stimmt auch der von SVENSSON erhaltene Oxalsäurewert besser auf einen Gehalt von $1^1/_2$ Mol. Wasser, während von ihm zu viel Antimontrioxyd gefunden wurde. Dies kann jedoch leicht auf die nicht ganz einwandsfreie gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Antimons zurückgeführt werden, während die bei vorliegenden Versuchen angewendete jodometrische Titration völlig eindeutig ist.

Die Verbindung, die als ein basisches Antimonoxalat aufzufassen ist, zersetzt sich bei Zusatz verdünnter Alkalien oder beim bloſsen Kochen mit Wasser unter Abscheidung von antimoniger Säure.

Weitere Versuche zum Zwecke, oxalsäurereichere Antimonverbindungen etwa der möglichen Zusammensetzung $Sb_2O_3.3C_2O_3$ oder $Sb_2O_3.6C_2O_3$ zu erhalten, die vielleicht einer hypothetischen komplexen Antimonoxalsäure entsprächen, wurden derart angestellt, daſs konzentrierte wässerige Oxalsäurelösung teils in der Siedehitze, teils im Druckrohre bald mit einem Überschusse, bald mit berechneten Mengen frisch gefällten Antimonoxyds behandelt wurden. Es wurde hierbei ein in haardünnen Nadeln krystallisierender Körper, jedoch fast stets mit etwas überschüssigem Antimontrioxyd gemengt, erhalten. Einige fast reine Präparate wurden analysiert; die Resultate machen es wahrscheinlich, daſs hier ein Antimonoxalat anderer Zusammensetzung vorliegt, wenn auch die Ergebnisse nicht als ganz sicher bezeichnet werden können, da bei der Zersetzlichkeit auch dieses Salzes an ein Umkrystallisieren des aus stark oxalsaurer Lösung erhaltenen Produktes nicht gedacht werden konnte. Die Analysen führen zu der Formel:

$$2Sb_2O_3.5C_2O_3.7H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:	
$2Sb_2O_3$	= 576	54.24 %	54.39	55.15 %
$5C_2O_3$	= 360	33.89 „	33.42	33.58 „
$7H_2O$	= 126	11.87 „		
	1062			

Alkaliantimonoxalate $3R_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3$.

Die Verbindungen dieser Zusammensetzung entsprechen vollständig den beständigsten bei den Sesquioxyden des Aluminiums, Eisens und Chroms erhaltenen komplexen Oxalaten. Beschrieben sind in der Litteratur schon einige dieser Salze, doch sind ihre Darstellungsmethoden nicht genau angegeben; auch fehlen noch

irgendwelche Versuche über den Charakter dieser Körper, die man bisher meist als Doppelsalze von neutralen Oxalaten mit Antimonoxalat betrachtete. Dafs diese Anschauungsweise wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, erhellt schon daraus, dafs ein Antimonoxalat der Zusammensetzung $Sb_2(C_2O_4)_3$ nicht existiert.

Das Kaliumsalz wurde dargestellt durch Absättigung einer siedenden konzentrierten Lösung von Kaliumbioxalat mit frisch gefälltem Antimontrioxyd. Das Antimontrioxyd mufs in kleinen Mengen in die stark siedende Lösung eingetragen werden, bis gerade Sättigung eingetreten ist; dann wird schnell unter Anwendung eines Heifswassertrichters filtriert, und im erkalteten Filtrate scheiden sich grofse Mengen zu sternförmigen Gruppen vereinigter Nadeln aus. Wird nicht so schnell gearbeitet und die übersättigte Lösung noch länger gekocht, so leidet die Ausbeute, da das gebildete Salz sich dann teilweise wieder zersetzt.

Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel:

$$3K_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.8H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:		
$3K_2O$	= 282	24.60 %	24.77	24.75	24.53 %
Sb_2O_3	= 288	25.13 „	25.37	25.27	24.98 „
$6C_2O_3$	= 432	37.69 „	37.80	37.56	37.70 „
$8H_2O$	= 144	12.58 „			
	1146				

Das Salz ist in kaltem Wasser unzersetzt löslich, doch tritt nach kurzem Stehen, ebenso beim Erwärmen, Trübung durch Abscheidung von antimoniger Säure ein. Bei Zusatz einiger Tropfen stärkerer Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, zu der klaren, wässerigen Lösung beginnt sofort eine starke Abscheidung von oxalsaurem Antimonoxyd, $Sb_2O_3.2C_2O_3.1^1/_2H_2O$, in schön ausgebildeten Nadeln.

Diese Reaktion macht es sehr wahrscheinlich, dafs die Verbindung als das Kalisalz einer sehr schwachen komplexen Säure $Sb{\equiv}(COO{-}COOH)_3$, anzusprechen ist, die, in freiem Zustande nicht beständig, sofort in das Antimonoxalat übergeht.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die äquivalente Leitfähigkeit bei 25° bestimmt; doch trat hierbei stets bei einer Verdünnung von $^1/_{128}$-normal plötzliche Zersetzung der vorher klaren Lösung ein, und die Leitfähigkeit stieg sehr schnell, ein Zeichen dafür, dafs an Stelle des langsam wandernden komplexen Ions

$Sb(COO-COO)_3\equiv$ das stark leitende Oxalsäureion getreten war. Für die messbaren Verdünnungen wurden die folgenden Werte erhalten:

v :	16	32	64
λ :	73.8	81.8	89.3.

Die Darstellung des entsprechenden Natriumsalzes bereitet wesentlich gröfsere Schwierigkeiten, da diese Verbindung viel unbeständiger ist, wie das Kalisalz. Wurde das sehr schwer lösliche saure oxalsaure Natron in der Siedehitze mit frisch gefällter antimoniger Säure abgesättigt, so lösten sich zwar bedeutende Mengen derselben auf; sowie jedoch ein geringer Überschufs hinzugesetzt war, trat plötzlich totale Zersetzung unter Abscheidung fast der ganzen schon gelösten Menge ein. Es wurde deswegen die Absättigung nicht in starker Siedehitze, sondern auf dem Wasserbade sehr vorsichtig vorgenommen.

Aus der erkalteten filtrierten Lösung schied sich zunächst eine bedeutende Menge unveränderten Natriumbioxalates ab, dem wechselnde, aber stets geringe Mengen antimoniger Säure beigemengt waren. Der zweite Anschufs brachte dann eine starke Ausscheidung reiner antimoniger Säuren, und nunmehr war offenbar in der Lösung, nachdem beide Komponenten sich teilweise wieder ausgeschieden hatten, ein Gleichgewichtszustand wieder eingetreten; denn der dritte Anschufs brachte diamantglänzende, monokline Prismen, denen geringe Mengen kleinerer, scheinbar rhombischer, auch stark brechender Krystalle beigemengt waren. Im vierten Anschusse endlich schieden sich nur die kleineren Krystalle, allerdings in nicht allzu grofser Ausbeute, aus.

Die gröfseren Krystalle erwiesen sich als ein Antimonoxalat von komplizierter Zusammensetzung, auf das weiterhin zurückzukommen sein wird; die kleineren rhombischen Krystalle jedoch waren das erwartete Salz. Seine Analyse führte zu der Formel:

$$3Na_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.10H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:	
$3Na_2O$	= 186	17.13 %	17.48	17.32 %
Sb_2O_3	= 288	26.52 „	26.20	26.43 „
$6C_2O_3$	= 432	39.78 „	39.75	39.81 „
$10H_2O$	= 180	16.57 „		
	1086			

Das Salz zeigt dieselben Reaktionen wie das Kalisalz, nur ist seine wässerige Lösung noch wesentlich unbeständiger und zersetzt sich schon in der Kälte nach wenigen Minuten.

Die ersten Versuche, das Ammoniumsalz dieser Reihe darzustellen, verliefen ergebnislos. Bei Absättigungen in wässeriger Lösung schied sich das angewendete Ammoniumbioxalat gröſstenteils wieder unverändert aus oder es entstanden sehr komplizierte Doppelverbindungen. Da sich nun aus dem Verhalten des Kalium wie des Natriumsalzes offenbar ergeben hatte, daſs das komplexe Ion dieser Verbindungen sehr unbeständig ist und durch Wasser sehr leicht hydrolytisch gespalten wird, so muſste man die Bildung der Salze begünstigen können, wenn man die Hydrolyse nach Möglichkeit erschwerte. Zu diesem Zwecke wurde die mit Antimontrioxyd abgesättigte, halb konzentrierte Lösung von Ammoniumbioxalat unmittelbar nach dem Erkalten mit ungefähr der gleichen Menge Alkohol versetzt. Es krystallisierten reichliche Mengen unveränderten Ammoniumoxalats aus. Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat mit 3 Volumen absolutem Alkohol vermischt. Es schied sich ein voluminöser, glänzend weiſser, krystallinischer, aus verfilzten kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der abgesaugt und lufttrocken zur Analyse verwendet wurde:

$$3(NH_4)_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.3H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:	
$3(NH_4)_2O$	= 156	17.67 %	17.83	17.67 %
Sb_2O_3	= 288	30.06 „	29.97	30.09 „
$6C_2O_3$	= 432	46.45 „	46.10	46.27 „
$3H_2O$	= 54	5.82 „		
	930			

Alkaliantimonoxalate, $5R_2O.2Sb_2O_3.11C_2O_3$.

Wurde das oben beschriebene Kalisalz in wässeriger Lösung gekocht bis gerade Zersetzung eintrat und dann von der ausgeschiedenen antimonigen Säure abfiltriert, so krystallisierten, nachdem in dem ersten Anschusse gröſsere Mengen des unveränderten Ausgangsproduktes sich abgeschieden hatten, im zweiten monokline Prismen aus. Das Salz wurde bei zwei Darstellungen mit verschiedenen Wassergehalten erhalten. Die Analysen führten zu den folgenden Formeln:

$$\text{I. } 5K_2O.Sb_2O_3.11C_2O_3.28H_2O.$$
$$\text{II. } 5K_2O.Sb_2O_3.11C_2O_3.7H_2O.$$

	I. Berechnet:	Erhalten:	II. Berechnet:	Erhalten:
K_2O	20.07 %	20.46 %	24.06 %	24.11 %
Sb_2O_3	24.59 „	24.87 24.41 %	29.33 „	29.22 „
C_2O_3	33.81 „	33.47 %	40.32 „	40.01 „
H_2O	21.53 „			



Das Salz zersetzt sich schon bei Übergiefsen mit kaltem Wasser unter reichlicher Abscheidung von antimoniger Säure.

Genau dieselbe Verbindung mit gleichem Wassergehalt wie die zweite der obigen Darstellungen hatte RAMMELSBERG[1] direkt bei der Absättigung von Kaliumbioxalat mit antimoniger Säure neben dem vorherbeschriebenen Kaliumantimonoxalat erhalten. Ihre Bildung ist offenbar darauf zurückzuführen, dafs er in verdünnter Lösung unter lang anhaltendem Kochen absättigte, wobei das primär gebildete normale Salz sich teilweise wieder zersetzte. Ganz in derselben Weise erhielt er das entsprechende Ammonium- und Natriumsalz:

$$5(NH_4)_2O.2Sb_2O_3.11C_2O_3 + 7H_2O$$

und

$$5Na_2O.2Sb_2O_3.11C_2O_3 + 15H_2O.$$

Trotz einer grofsen Anzahl unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ausgeführter Darstellungen gelang es nicht, diese wiederum zu erhalten. Bei allen Versuchen ging die Zersetzung weiter, es schied sich antimonige Säure aus und das angewendete Bioxalat krystallisierte unverändert.

Natürlich ging die Zersetzung der normalen Antimonoxalate $3R_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3$ auch über diese Zwischenstufe hinaus, wenn unter Zusatz verdünnter Lösungen der Ätzalkalien gearbeitet wurde.

Dieser Mifserfolg ist bei der aufserordentlichen Zersetzlichkeit dieser Salzreihe darauf zurückzuführen, dafs es nicht gelang, die richtigen Konzentrationsbedingungen, die RAMMELSBERG wohl zufällig traf und nicht beschrieb, zu erhalten. Jedenfalls dürfte die Existenz einer Verbindungsreihe der angegebenen Zusammensetzung unzweifelhaft sein.

Die nahe Beziehung dieser Körperklasse zu der bei den Aluminiumoxalaten auf ganz analogem Wege erhaltenen Salzreihe, der Konstitution $Al_2 \begin{matrix} / OH \\ \equiv (COO-COOR)_5 \end{matrix}$ geht schon aus der Zusammensetzung hervor. Ob diese Verbindungen wie die vorige Reihe als komplexe Salze zu betrachten sind, liefs sich bei ihrer Zersetzlichkeit experimentell nicht entscheiden.

---

[1] *Pogg. Ann.* **93**, 127.

[2] *Z. anorg. Chem.* **11**, 184.

Natriumantimonoxalat, $2Na_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.5H_2O$.

Bei der Darstellung des oben beschriebenen Natriumantimonoxalats $Sb\equiv(COO.COO.Na)_3 5H_2O$ hatte sich, wie angegeben, in grösseren Mengen ein zweites Salz in grofsen monoklinen Prismen gebildet. Die Analyse dieses Kärpers, der bei mehrfach wiederholten Darstellungen stets wieder erhalten wurde, führte zu der Formel:

$$2Na_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.5H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:		
$2Na_2O$	= 124	15.69 %	15.73	15.74	15.96 %
Sb_2O_3	= 288	36.45 „	36.38	36.16	36.42 „
$4C_2O_3$	= 288	36.45 „	36.56	36.11	36.30 „
$5H_2O$	= 90	11.41 „			
	790				

Das Salz zersetzt sich bereits mit kaltem Wasser unter Abscheidung von antimoniger Säure, giebt bei Behandlung mit verd. Schwefelsäure $Sb_2O_3.2C_2O_3.1^1/_2H_2O$ und zeigt im übrigen alle Reaktionen des Antimons wie der Oxalsäure.

Ein analog zusammengesetztes Kalium- oder Ammoniumsalz konnte trotz zahlreicher Versuche nicht gewonnen werden.

In ihrer Zusammensetzung entspricht die Verbindung vollständig komplexen Reihen, die bei den Aluminium-, sowie Chromoxalaten erhalten wurden, und findet demgemäfs ihre Konstitution wohl ihren Ausdruck in der Formel:

$$Sb\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown (COO-COONa)_2.2H_2O. \end{matrix}$$

Ob wirklich das halbe Wassermolekül als Konstitutionswasser gebunden ist, läfst sich bei der Unbeständigkeit der Verbindung in der Wärme experimentell nicht ermitteln; anderenfalls würde die verdoppelte Anhydridformel der Konstitution entsprechen.

Alkaliantimonoxalate, $R_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3$.

Die Verbindungsreihen, deren molekulare Zusammensetzung dieser Formel entspricht, hatten sich bei den Oxalaten des Eisen-, Aluminium- und Chromoxydes sehr beständig gezeigt. Es war nachgewiesen worden, dafs diese Körper als die normalen Salze einbasischer komplexer Säuren die Konstitution:

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \rangle \overset{III}{M} - COO.CO\overset{I}{O}M$$

hatten.

Ihre Bildungsweise war eine sehr einfache.

Bei den vorliegenden Körpern dagegen war die Darstellung einer entsprechenden Verbindungsreihe der gröfseren Zersetzlichkeit gemäfs mit Schwierigkeiten verknüpft. Es gelang nur, das Kalium- und Ammoniumsalz zu erhalten, die auch SVENSSON schon früher beschrieben hat.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes wurde die konzentrierte Lösung einer gewogenen Menge des normalen Kaliumantimonoxalats, $Sb\equiv(COO-COOK)_3.4H_2O$ mit der für ein Molekül berechneten Menge krystallisierter Oxalsäure versetzt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die möglichst schnell von etwa ausgeschiedener antimoniger Säure abfiltrierte Lösung schied während des Erkaltens ineinander verwachsene Krystallnadeln ab, die sich mikroskopisch scharf von den prismatischen Krystallen des normalen Kaliumantimonoxalats, das nach dem vollständigen Erkalten auskrystallisierte, unterschieden. Die Analysen des ersten Anschusses ergaben für die Verbindung die Formel:

$$K_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3.2H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:	
K_2O	= 94	13.32 %	13.48	13.96 %
Sb_2O_3	= 288	40.80 „	40.56	40.75 „
$4C_2O_3$	= 288	40.80 „	40.78	40.86 „
$2H_2O$	= 36	5.08 „		
	706	100.00 %		

SVENSSON will dieselbe Verbindung mit einem Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser bei Einwirkung von Ätzalkali auf eine mit Sb_2O_3 versetzte siedende Lösung von Kaliumbioxalat erhalten haben; doch schlugen bei vorliegenden Versuchen alle Darstellungen nach dieser Vorschrift fehl. Es trat stets Zersetzung unter Abscheidung von antimoniger Säure ein.

Die Bildungsweise der obigen Verbindung findet ihren Ausdruck in der Gleichung:

$$Sb\equiv(COO-COOK)_3 + C_2O_4H_2 = C_2O_4 = Sb-COO.COOK + 2KHC_2O_4,$$

die allerdings nicht quantitativ verläuft.

Zur Gewinnung des entsprechenden Ammoniumsalzes wurde eine konzentrierte Lösung von zwei Gewichtsteilen Ammonium-

bioxalat und einem Gewichtsteil krystallisierter Oxalsäure in der Siedehitze mit antimoniger Säure behandelt, bis die Ausscheidung krystallisierten Antimonoxalats das Ende der Reaktion anzeigte. Es schieden sich aus der filtrierten Lösung schöne prismatische Krystalle aus — allerdings nur in sehr geringer Ausbeute — deren Analyse zu der Formel führte:

$$(NH_4)_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3 + 12H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:
$(NH_4)_2O$	= 52	6.17 %	6.36 6.04 %
SbO_3	= 288	34.12 „	34.10 %
$4C_2O_3$	= 288	34.12 „	34.35 „
$12H_2O_2$	= 216	25.59 „	
	844	100.00 %	

Eine entsprechende Natriumverbindung zu erhalten, gelang, wie schon erwähnt, nicht.

Die Salze dieser Verbindungsreihe unterscheiden sich in ihrer Reaktion von den normalen Antimonoxalaten nur durch ihre aufserordentliche Unbeständigkeit gegen Wasser. Schon in der Kälte zersetzen sie sich vollständig unter Abscheidung von antimoniger Säure.

Die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Alkaliantimonoxalate entsprechen in ihrer Zusammensetzung sämtlich Verbindungen, die bei der Einwirkung von Oxalaten auf Aluminium-, Chrom- und Eisenoxyd erhalten wurden und die dort sowohl bei chemischer wie bei physikalischer Prüfung als sehr beständige komplexe Salze sich erwiesen. Für die vorliegende Verbindung lassen sich experimentelle Belege hierfür, der Zersetzlichkeit der Salze halber, schwer erbringen; aus den gemachten Beobachtungen aber lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen.

Die Verbindungen $2Sb_2O_3.4C_2O_3 + 3H_2O$, sowie $2Sb_2O_3.5C_2O_3 + 7H_2O$ sind als einfache Salze des Antimontrioxyds und nicht etwa als eine komplexe Antimonoxalsäure aufzufassen. Die erstere Verbindung entsteht zwar durch Zersetzung der Alkaliantimonoxalate, dieselben sind aber nicht direkt aus ihr synthetisch aufzubauen.

Bei den Alkaliantimonoxalaten zeigte sich in sehr hohem Maſse die Beständigkeit des komplexen Anions von der wechselnden Basizität des Kations abhängig, und gelang es daher nicht, in allen

Reihen sämtliche Alkalisalze zu erhalten. Es trat dies schon bei den als normale Verbindungen zu bezeichnenden Salzen der Zusammensetzung

$$Sb \equiv (COO.COOR)_3$$

deutlich hervor, da, während das Kalisalz verhältnismäfsig beständig ist, das Natriumsalz sich schon als wesentlich zersetzlicher erweist und das Ammoniumsalz sich in wässeriger Lösung direkt überhaupt nicht bildet.

Immerhin dürfte für das Kaliumsalz durch die Leitfähigkeitsbestimmung die Komplexität erwiesen sein. Da aber selbst bei ihm schon in mittlerer Verdünnung hydrolytische Zersetzung des komplexen Ions eintritt, so konnte für das Natrium- und Ammoniumsalz nicht derselbe experimentelle Nachweis geführt werden; doch dürften auch diese Körper unzweifelhaft als komplex zu betrachten sein.

Ebensowenig liefs sich für die Verbindungen der Formel:

$$Sb \begin{matrix} / OH \\ = (COO.COOR)_2 \end{matrix} \text{ und}$$

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \rangle Sb(COO.COOR)$$

durch physikalische Methoden experimentell der Beweis der Komplexität erbringen, da dieselben noch wesentlich zersetzlicher sind; doch dürfte aus folgenden Erwägungen hervorgehen, dafs thatsächlich Komplexität vorliegt.

Wären die Verbindungen dieser beiden Reihen Doppelsalze, so müfsten sie sich aus den Komponenten zusammensetzen

$$2(R_2O.C_2O_3) + Sb_2O_3.2C_2O_3$$

bezw.

$$R_2O.2C_2O_3 + Sb_2O_3.2C_2O_3.$$

Es gelang nun trotz zahlreicher verschiedener Versuche niemals, eines der Salze durch die Einwirkung dieser Komponenten auf einander darzustellen, so dafs sie kaum als Molekularverbindung von Antimonoxalat mit Oxalaten betrachtet werden können. Kann man demnach die Salze der Zusammensetzung:

1. $3R_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3$,
2. $2R_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3$,
3. $R_2O.Sb_2O_3.4C_2O_3$

mit ziemlicher Sicherheit als komplex ansehen, so läfst sich für die Verbindungsreihe $5R_2O.2Sb_2O_3.11C_2O_3$, die den Thonerdeoxalaten $5R_2O.2Al_2O_3.10C_2O_3$ annähernd entspricht, diese Frage kaum definitiv entschieden.

Doppelsalze der komplexen Antimonoxalate.

Neben den bisher beschriebenen „komplexen“ Antimonoxalaten giebt es eine Reihe scheinbar wesentlich komplizierterer Verbindungen, deren Analoga bei der Thonerde u. s. w. nicht zu existieren scheinen. Diese Körper, die schon von den früheren Autoren erhalten sind, stellen sich in Wirklichkeit als recht einfache Doppelsalze der obigen komplexen Antimonoxalate mit Alkalibioxalaten dar. Ihre Entstehungsweise erscheint ganz natürlich, wenn man bedenkt, dafs die Antimonoxalate sich nur bei Gegenwart eines grofsen Überschusses der Oxalate bilden können, um die Möglichkeit einer hydrolytischen Zersetzung zu vermindern, und aus den Endlaugen, in denen die Oxalate sich immer mehr anreichern, dann Molekularverbindungen derselben mit den Antimonoxalaten sich ausscheiden.

Die Aluminium-, Chrom- und Eisenoxalate, viel beständigere komplexe Körper, bedürfen zu ihrer Entstehung nicht des Überschusses der Oxalate und daher finden sich dort derartige Doppelsalze nicht.

Es sind demnach zu unterscheiden Doppelsalze der Verbindungen:

$$Sb\equiv(COO-COOR)_3 \text{ und } C_2O_4=Sb-COO-COOR.$$

In diese beiden Reihen lassen sich alle bisher dargestellten komplizierten Verbindungen einordnen.

Nr.	Formel	Doppelsalze	Darsteller
I.	$4(NH_4)_2O.Sb_2O_3.8C_2O_3.11H_2O$	$Sb\equiv(COO-COORH_4)_3 + NH_4HC_2O_4 + 5H_2O$	Svensson und Bierbrauer
II.	$5K_2O.Sb_2O_3.10C_2O_3.12H_2O$	$Sb\equiv(COO-COOK)_3 + 2KHC_2O_4 + 5H_2O$	do.
III.	$2(NH_4)_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.6H_2O$	$C_2O_4=Sb-COO.COONH_4 + NH_4HC_2O_4 + 2^1/_2H_2O$	Bierbrauer
IV.	$2K_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.4H_2O$	$C_2O_4=Sb-COO.COOK + KHC_2O_4 + 1^1/_2H_2O$	Svensson
V.	$3(NH_4)O.2Sb_3O_3.9C_2O_3 + 6H_2O$	$4(C_2O_4=Sb-COO.COONH_4)$ $(NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$	do.

Die einzige bisher in Litteratur beschriebene Verbindung, die sich hier nicht einordnen läſst, ist ein von RAMMELSBERG angeblich erhaltenes Salz: $2K_2O.Sb_2O_3.7C_2O_3.4H_2O$, dessen Existenz jedoch, wie aus der Originalmitteilung[1] ersichtlich mehr als fraglich erscheint.

Von diesen Doppelsalzen sind die folgenden in der vorliegenden Arbeit erhalten und analysiert worden:

Doppelsalz I:[2] Bei der Absättigung von wässeriger Ammoniumbioxalatlösung mit antimoniger Säure in der Siedehitze krystallisierten, nachdem die Hauptmenge des angewendeten Bioxalats sich unverändert abgeschieden hatte, in den letzten Anschüssen neben Ammoniumbioxalat schön ausgebildete rhombische Tafeln des durch Wasser leicht zersetzlichen Salzes aus. Dieselben wurden mechanisch ausgesucht und analysiert:

$$4(NH_4)_2O.Sb_2O_3.8C_2O_3 + 11H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:
$4(NH_4)_2O$	= 208	16.38 %	16.39 %
Sb_2O_3	= 288	22.68 „	22.87 „
$8C_2O_3$	= 576	45.35 „	45.32 „
$11H_2O$	= 198	15.59 „	
	1270	100.00 %	

SVENSSON beschreibt dasselbe Salz mit einem Gehalt von $16H_2O$.

Doppelsalz II: Aus den Endlaugen der Darstellungen des normalen Kaliumantimonoxalates

$$Sb\equiv(COO.COOK)_3 + 4H_2O$$

krystallisierten meist stark glänzende Krystalle des durchaus homogenen, in kaltem Wasser unzersetzt löslichen Salzes aus.

$$5K_2O.Sb_2O_3.10C_2O_3 + 12H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:	
$5K_2O$	= 470	27.89 %	27.67	27.97 %
Sb_2O_3	= 288	17.09 „	17.21	17.15 „
$10C_2O_3$	= 720	42.73 „	42.67	42.45 „
$12H_2O$	= 216	12.29 „		
	1694	100.00 %		

[1] l. c.

[2] Nach der obigen Tabelle.

Nach SVENSSON enthält die Verbindung nur 7 Mol. Krystallwasser.

Doppelsalz III: Bei den Versuchen, die zu dem Doppelsalz I geführt hatten, krystallisierte mitunter, ohne dafs die scheinbar zufälligen Versuchsbedingungen festgelegt werden konnten, ein Salz von etwas anderem Aussehen aus, dessen Analyse zu folgendem Resultate führte:

$$2(NH_4)_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3 + 6H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:
$2(NH_4)_2O$	= 104	11.16 %	11.36 %
Sb_2O_3	= 288	30.90 „	30.93 31.23 %
$6C_2O_3$	= 432	46.35 „	46.25 %
$6H_2O$	= 108	11.59 „	
	932	100.00 %	

Das analoge Kaliumsalz (IV) wurde von SVENSSON in zolllangen Prismen erhalten, bei der vorliegenden Arbeit jedoch nicht wieder dargestellt.

Das Doppelsalz V ist von SVENSSON durch Absättigung einer Lösung von neutralem Ammoniumoxalat mit oxalsaurem Antimonoxyd gewonnen.

Zahlreiche Versuche, Verbindungen des Arsentrioxyds mit Oxalsäure und Alkalioxalaten darzustellen, die den Antimonoxalaten entsprächen, verliefen ergebnislos und berechtigen zu der Annahme, dafs komplexe Verbindungen oder Doppelsalze der arsenigen Säure und Oxalsäure nicht existenzfähig sind. Selbst die einzige bisher beschriebene derartige Verbindung, das dem Antimonoxalate analoge Kalisalz:

$$As \equiv (COO—COOK)_3 + 1^1/_2 H_2O$$ [1]

erwies sich als ein Gemenge von Kaliumbioxalat und arseniger Säure.[2]

Oxalsaures Wismutoxyd.

Kocht man eine Oxalsäurelösung mit frisch gefälltem Wismutoxydhydrat, so wird nur ein Teil desselben in mikrokrystallinisches Wismutoxalat übergeführt, der gröfste Teil des Oxyds bleibt aber

[1] SOUCHAY und LENSSEN, *Lieb. Ann.* 105, 155.

[2] Ausführlicher: BIERBRAUER, Dissertation S. 46—49.

unverändert und beide Körper können nicht getrennt werden. Dagegen erhält man bei Zusatz einer konzentrierten Oxalsäurelösung zu einer schwach salpetersauren Lösung von Wismutnitrat einen schneeweifsen krystallinischen Niederschlag, dessen Analyse[1] die Zusammensetzung ergab:

$$Bi_2O_3.3C_2O_3.7^1/_2H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:	
Bi_2O_3	= 466	57.04 %	57.52	57.47 %
$3C_2O_3$	= 216	26.44 „	26.35	26.20 „
$7^1/_2H_2O$	= 135	16.52 „		
	817			

Im Gegensatz zur antimonigen Säure bildet also Wismutoxyd ein normales gesättigtes Oxalat. Ein basisches Salz, entsprechend der Zusammensetzung des Antimonoxalates, konnte hier nicht erhalten werden.

Kaliumwismutoxalat.

Wurde eine Lösung von Kaliumbioxalat mit frisch gefälltem Wismutoxydhydrat oder mit neutralem Wismutoxalat erwärmt oder gekocht, so wurden nur geringe Mengen derselben gelöst und es schied sich alsbald wieder neutrales Wismutoxalat aus. Wurde dagegen eine konzentrierte Lösung von normalem Kaliumoxalat auf dem Wasserbade mit neutralem Wismutoxalat behandelt, so gingen bedeutende Mengen des letzteren in Lösung und die von dem Überschusse des Wismutsalzes abfiltrierte Lauge schied beim Erkalten eine bedeutende Menge eines krystallinischen Salzes ab, das aus sehr schön ausgebildeten mikroskopischen, zu sternförmigen Aggregaten verwachsenen Säulen bestand. Unmittelbar nach dem Er-

[1] Zur Wismutbestimmung wurde ein Teil in einem gewogenen Porzellantiegel mit ungefähr der fünffachen Menge chemisch reinen Cyankalis schwach geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, das hinterbleibende metallische Wismut auf einem vorbereiteten und gewogenen Goochtiegel abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Der Porzellanschmelztiegel wurde zurückgewogen und etwaige Gewichtsdifferenzen desselben — herrührend von Glasurteilchen, die bei der Cyankalischmelze abblättern und sich dann auf dem Goochtiegel befinden — von dem Gewichte des Metalles in Abzug gebracht. Zur Alkalibestimmung wurde aus einer zweiten Probe das Wismut durch Schwefelwasserstoff entfernt und im Filtrat das Alkali als Sulfat gewogen. Die Oxalsäure wurde mit Permanganat titriert.

kalten mufsten die Krystalle abfiltriert werden, da sich ihnen sonst bedeutende Mengen neutralen Kaliumoxalats beimengten.

Die Analysen des reinen Produktes, das bei wiederholten Darstellungen stets in gleicher Zusammensetzung erhalten wurde, führten zu der Formel:

$$K_2O.Bi_2O_3.4C_2O_3.10H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:	
K_2O	= 94	9.16 %	9.16	9.06 %
Bi_2O_3	= 466	45.22 „	45.14	45.16 „
$4C_2O_3$	= 288	28.07 „	28.28	28.25 „
$10H_2O$	= 180	17.55 „		
	1028			

Das Salz ist in der Kälte unlöslich, in heifsem Wasser dagegen zersetzt es sich vollständig; es zeigt sämtliche Reaktionen des Wismuts und der Oxalsäure.

Trotzdem hier eine Wismutverbindung vorliegt, die in ihrer Zusammensetzung den komplexen Oxalaten der antimonigen Säure entspricht, ist sie sicherlich nur als ein Doppelsalz der Zusammensetzung:

$$K_2C_2O_4 + Bi_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$$

anzusprechen; denn während die Antimonverbindung durch Lösen von antimoniger Säure in Bioxalat entsteht und eine Zerlegung desselben in $K_2C_2O_4 + Sb_2(C_2O_4)_3$ nicht angängig ist, da eine Verbindung $Sb_2(C_2O_4)_3$ nicht existiert, entsteht das Wismutsalz nur direkt aus seinen Komponenten.

Die anderen von Souchay und Lenssen beschriebenen komplizierten Verbindungen sind nichts anderes als Gemenge dieses Doppelsalzes mit neutralem Kaliumoxalat, wie sie bei unvorsichtigem Arbeiten auch bei vorliegendem Versuche erhalten wurden. $11K_2O.Bi_2O_3.14C_2O_3$ ist das obige Doppelsalz, gemengt mit 10 Molekülen $K_2C_2O_4$, die angebliche Verbindung $7K_2O.Bi_2O_3.10C_2O_3$ dasselbe Salz, gemengt mit 6 Molekülen Kaliumoxalat. Diese Formeln sind also als selbständige chemische Verbindungen aus der Litteratur zu streichen.

Ammoniumwismutoxalat.

Dieses Salz wurde ganz ebenso wie die Kaliumverbindung durch Lösen von oxalsaurem Wismutoxyd in einer konzentrierten heifsen Lösung von neutralem Ammoniumoxalat dargestellt und krystalli-

sierte beim Erkalten sofort in grofser Menge in mikroskopischen Krystallen von sehr charakteristischem, pyramidenartigem Habitus aus. Es mufste hier noch schneller als bei dem Kaliumsalze gearbeitet werden, da sich sonst Ammoniumoxalat der Verbindung beimengte.

$$3(NH_4)_2O.Bi_2O_3.6C_2O_3.10H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:	
$3(NH_4)_2O$	= 156	12.64 %	12.49	12.48 %
Bi_2N_3	= 466	37.76 „	37.89	37.86 „
$6C_2O_3$	= 432	35.01 „	35.15	35.07 „
$10H_2O$	= 180	14.59 „		
	1234	100.00 %		

Auch diese Verbindung ist unzweifelhaft ein Doppelsalz der Komponenten

$$3(NH_4)_2C_2O_4 + Bi(C_2O_4)_3 + 10H_2O.$$

Das von SOUCHAY und LENSSEN angegebene Ammoniumsalz $15(NH_4)_2O.Bi_2O_3.18C_2O_3 + 24H_2O$ ist nur als ein Gemisch dieser Verbindung mit 12 Molekülen Ammoniumoxalat aufzufassen und als chemische Verbindung aus der Litteratur zu streichen. Gemische ähnlicher Zusammensetzung wurden auch bei der vorliegenden Arbeit wiederholt erhalten.

Entsprechende Natriumverbindungen waren trotz wiederholter Versuche nicht darzustellen. Das schwer lösliche Natriumoxalat löste zwar geringe Mengen Wismutoxalat in der Siedehitze; aus der Lösung schieden sich aber beide Komponenten unverändert aus, ohne dafs eine Verbindung eingetreten war. Auch dieses Verhalten spricht dafür, dafs bei den Wismutsalzen im Gegensatze zu den Antimonsalzen nur Doppelsalze vorliegen. Dort hat das Natriumoxalat seine ursprünglichen Eieenschaften, z. B. seine Schwerlöslichkeit, verloren und tritt mit der antimonigen Säure zu einer leicht löslichen komplexen Verbindung zusammen, hier wahrt es seine spezifischen Eigenschaften derartig, dafs es mit dem Wismutoxalat infolge seiner Schwerlöslichkeit sich nicht verbindet.

III. Zinnoxalsaure Salze.

Von MAX PLATSCH.[1]

Über das Verhalten der frisch gefällten Zinnsäure gegen Oxalsäure und ihre sauren Salze sind bisher nur einige kurze Bemer-

[1] Inaug.-Dissert. (Basel 1898) S. 41—49.

kungen veröffentlicht worden. HAUSMANN und LÖWENTHAL[1] beobachteten, dafs frisch gefälltes Zinnsäurehydrat sich in einer Lösung von Oxalsäure in grofsen Mengen auflöste, dafs die gesättigte Lösung zu einer gummiähnlichen, nicht krystallisierenden, in Wasser löslichen Masse eintrocknete, und erhielten aus einer mit Zinnsäure nicht ganz abgesättigten Lauge eine in Blättchen krystallisierende Masse, deren Zusammensetzung annähernd auf die Formel $6SnO_2.C_2O_3+6H_2O$ stimmte. Dieser Formel nach scheint ihnen keine chemische Verbindung vorgelegen zu haben. Neuerdings hat E. PÉCHARD[2] Verbindungen der Titansäure und Zinnsäure mit oxalsauren Salzen dargestellt, indem er die konzentrierten wässerigen Lösungen von Oxalsäure und sauren Oxalaten mit frisch gefällter Titansäure, bezw. Zinnsäure absättigte. Aus der abgesättigten Lösung des Kaliumbioxalats erhielt er eine reiche Ausbeute monokliner, weifser, glänzender Krystalle, deren Analyse ihn zu der den Titansäureverbindungen entsprechenden Formel: $K_2O.SnO_2.2C_2O_3+7H_2O$ führte. Aus diesem Salze stellte er durch Umsetzung mit Baryumchlorid ein entsprechendes Baryumsalz dar, dessen Analyse er jedoch nicht angiebt, und aus letzterem will er durch Zersetzung mit Schwefelsäure die in verfilzten Nadeln krystallisierende freie Oxalzinnsäure erhalten haben, die er jedoch ebenfalls nicht weiter untersuchte. Erneute Versuche, diese und andere Verbindungen der Zinnoxalsäure darzustellen, führten zu Ergebnissen, die wesentlich von denen PÉCHARD's abwichen.

Zinnoxalsaures Kalium.

Zur Darstellung der Präparate wurde ein frisch gefälltes Zinnsäurehydrat verwendet, das durch Fällen einer Lösung von Zinntetrachlorid mit Ammoniak in der Kälte erhalten war. Das ausgefällte Zinnsäurehydrat wurde nach Möglichkeit durch wiederholtes Dekantieren ausgewaschen. Ganz frei von Chlorammonium konnte es jedoch nicht erhalten werden, da es bei wiederholtem Dekantieren bis zur vollständigen Reinheit sich nicht mehr absetzte und eine Filtration oder das Kolieren des sehr schleimigen Niederschlages vollständig ausgeschlossen war. Zudem geht das frisch gefällte Zinnsäurehydrat bei zu langer Behandlung selbst beim Stehen unter Wasser, wie ja auch durch vielfältige andere Beobachtungen fest-

---

[1] *Lieb. Ann.* **89**, 104.

[2] *Compt. rend.* **116**, 1513.

gestellt ist, aufserordentlich schnell in die nicht lösliche Modifikation über. Der geringe Gehalt an Chlorammonium war aufserdem für die vorliegenden Versuche ganz indifferent, da die erhaltenen Salze aus ziemlich verdünnten Lösungen frei von den Beimengungen auskrystallisierten.

Eine gesättigte Lösung von Kaliumbioxalat nahm in der Siedehitze eine sehr grofse Menge des frisch gefällten Zinnsäurehydrats auf. Beim Abkühlen schied diese Lösung grofse Mengen colloïdaler Zinnsäure ab, die beim Erhitzen stets wieder in Lösung ging. Die Lauge wurde deswegen vollständig abgekühlt und, solange durch weitere Ausscheidung von Zinnsäurehydrat eine Trübung entstand, durch Filtration geklärt. Die Analyse der ausgeschiedenen Masse, die beim Trocknen auf Thon eine glasartige Struktur annahm, zeigte, dafs fast reine Zinnsäure vorlag.

Aus der klaren Mutterlauge, die beim Stehen keine weitere Zinnsäure mehr absetzte, krystallisierte eine grofse Menge weifser, monokliner Krystalle aus, deren qualitative Untersuchung ergab, dafs sie sowohl Kalium wie Zinnsäure und Oxalsäure in grofsen Mengen enthielten. Die üblichen qualitativen Reaktionen der Zinnsäure waren in diesem Salze vollständig verdeckt.[1] Wurde in die salzsaure Lösung des Körpers Schwefelwasserstoff eingeleitet, so trat nur eine aufserordentlich geringe Abscheidung von Zinnsulfid ein. Erst nachdem die Oxalsäure durch Oxydationsmittel entfernt war, konnte das Zinn scharf nachgewiesen werden. Die qualitative Untersuchung zeigte dabei schon, dafs zur Vernichtung der Oxalsäure Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung nicht angewandt werden konnte, eine Beobachtung, die für die quantitative Untersuchung des Salzes von Bedeutung war, denn auch bei Anwendung von schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung wurde nur eine sehr geringe Ausscheidung von Zinnsulfid durch Schwefelwasserstoff beobachtet, offenbar, weil sich in der Lösung eine komplexe Zinnschwefelsäure gebildet hatte. Erst durch die Anwendung einer salzsauren Kaliumpermanganatlösung wurde eine, wie die spätere Untersuchung zeigte, quantitative Ausfällung des Zinnsulfids erreicht.

[1] Es ist bekannt, dafs Oxalsäure die Fällung des Sn^{IV} durch H_2S verhindert. Siehe FRESENIUS, *Qual. Anal.*, S. 224 und *Quant. Anal.* **1**, **637**.

Zur quantitativen Untersuchung der Verbindung wurde nach
›n Beobachtungen in einer Portion die Oxalsäure durch Kalium-
ıanganat titriert, in einer zweiten Probe die Oxalsäure durch
ı Überschufs einer salzsauren Kaliumpermanganatlösung in der
›hitze zerstört, der sich dabei ausscheidende Braunstein durch
tz von Wasserstoffsuperoxyd reduziert und das Zinn durch
·stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zinnsulfid
lt wurde. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde durch
›s Aufkochen der Lösung ausgetrieben, der gut abgesetzte
erschlag abfiltriert und nach dem Trocknen in einem gewogenen
ellantiegel durch vorsichtiges Glühen und endlich durch Be-
lung mit Salpetersäure in Zinndioxyd übergeführt. Zur Alkali-
mmung wurde in einer dritten Probe die Oxal- und Zinnsäure
h Behandlung mit Merkuronitratlösung und aufgeschlemmtem
:ksilberoxyd ausgefällt, und im Filtrat nach Entfernung des
schüssigen Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff das Alkali als
ıt zur Wägung gebracht.

Die Analysen ergaben Resultate, die, wie schon erwähnt, voll-
lig von denen PÉCHARD's abwichen. Es wurden Salze aus ver-
›denen Darstellungen, wie mehrfach unkrystallisierte Produkte
ysiert, die zu folgenden Ergebnissen[1] führten.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%
0.9350	0.4184 K_2SO_4	24.17 K_2O
0.6442	0.2865 „	24.01 „
0.7198	0.3193 „	23.96 „
0.3814	0.1714 „	24.27 „
0.5220	0.1332 SnO_2	25.51 SnO_2
0.6472	0.1683 „	26.00 „
0.8660	0.2234 „	25.79 „
0.4290	0.1838 C_2O_3	42.85 C_2O_3
0.4668	0.1999 „	42.83 „
0.4838	0.2070 „	42.80 „
0.3272	0.1403 „	42.89 „

[1] Die Analysenresultate seien hier wegen der Abweichungen von PÉCHARD's
ltaten ausführlicher angegeben.

Hieraus berechnet sich für das Salz die Molekularformel:

$$3K_2O.2SnO_2.7C_2O_3+5H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:
$3K_2O$	= 282	23.97 %	24.10 %
$2SnO_2$	= 300	25.51 „	25.76 „
$7C_2O_3$	= 504	42.86 „	42.84 „
$5H_2O$	= 90	7.66 „	7.30 „
	1176	100.00 %	100.00 %

Die Abweichung der erhaltenen Resultate von denen PÉCHARD's zeigt die folgende Tabelle:

Erhalten im Mittel	Berechnet für $3K_2O.2SnO_2.7C_2O_3+5H_2O$	Nach PÉCHARD berechnet für $K_2O.SnO_2.2C_2O_3+7H_2O$
K_2O = 24.10 %	23.97 %	18.28 % K_2O
SnO_2 = 25.76 „	25.51 „	29.18 „ SnO_2
C_2O_3 = 42.84 „	42.86 „	28.01 „ C_2O_3
H_2O = 7.30 „	7.65 „	24.51 „ H_2O

Ein Salz, das die von PÉCHARD's angegebene Zusammensetzung hat, konnte trotz wiederholter Versuche nicht erhalten werden.

Die Verbindung ist klar im Wasser löslich und läſst sich unzersetzt beliebig oft umkrystallisieren. Die Reaktionen der Zinnsäure sind, wie aus obigen Ausführungen schon hervorgeht, in dem Salze vollständig „verdeckt". Ebenso bleiben aber auch die gewöhnlichen Reaktionen der Oxalsäure aus, und kann man daher die Verbindung unzweifelhaft als „komplex" bezeichnen. Die Struktur des ziemlich kompliziert zusammengesetzten Salzes kommt zum Ausdruck in der Formel:

$$\begin{matrix} COOSn\equiv(COO-COOK)_3 \\ | \\ COOSn\equiv(COO-COOK)_3 \end{matrix} + 5\,aq.$$

Die Versuche zur Darstellung des Natrium- und Ammoniumzinnoxalats

in der entsprechenden Weise wie beim Kaliumsalz verliefen merkwürdigerweise resultatlos. Beide Bioxalate nahmen in siedender Lösung allerdings eine groſse Menge von Zinnsäure auf, die sich zum Teil beim Erkalten, ebenso wie beim Kaliumsalz, wieder ausschied. Beim weiteren Eindunsten der Lösung jedoch sowohl in der

Wärme wie in der Kälte über Schwefelsäure oder im Vakuum trat stets weitere Zersetzung in die Ausgangsmaterialien ein, es schied sich Zinnsäure flockig ab und die sauren Alkalioxalate krystallisierten unverändert aus. Beim Ammoniumsalz hatte sich allerdings die Form verändert, es schied sich das Oxalat in sehr feinen, asbestartig verfilzten Nadeln ab, doch enthielten dieselben, wie die wiederholte quantitative Untersuchung zeigte, nur sehr geringe Spuren von Zinnsäure. Eine ähnliche Veränderung der äufseren Form saurer Oxalate ist schon früher bei den Oxalwolframaten[1] beobachtet worden; eine aufserordentlich geringe Beimengung von saurem Kaliumwolframat brachte das Kaliumbioxalat ebenfalls in asbestartigen Nadeln zur Ausscheidung. Ebenso wie in dem vorliegenden Fall nahm das Produkt die ursprüngliche Krystallform des Bioxalats an, sowie durch wiederholtes Umkrystallisieren die geringe Beimengung entfernt war.

Baryumzinnoxalat.

Wurde eine Lösung des vorigen Salzes mit äquivalenten Mengen Baryumchlorid versetzt, so schieden sich alsbald grofse Mengen fast unlöslicher, weifser Nadeln ab. Die Mutterlauge gab beim Stehen im Exsiccator unter vollständiger Zersetzung Abscheidung von Zinnsäure und Auskrystallisation von Kaliumoxalat und Kaliumchlorid; Zur Analyse wurde das Baryum durch möglichst geringe Mengen Schwefelsäure gefällt und Zinnsäure im Filtrat nach Oxydation der Oxalsäure mit salzsaurer Kaliumpermanganatlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Sie führte zu folgenden Ergebnissen:

Angew. Subst. g	Gefunden g	%
0.2813	0.1490 $BaSO_4$	34.79 BaO
0.2826	0.1488 „	34.59 „
0.3096	0.1630 „	34.57 „
0.2826	0.0490 SnO_2	17.33 SnO_2
0.3096	0.0528 „	17.06 „
0.1276	0.0404 C_2O_3	31.69 C_2O_3
0.1802	0.0580 „	32.23 „
0.4988	0.1600 „	32.09 „
0.2206	0.0710 „	32.21 „

[1] Rosenheim, *Z. anorg. Chem.* 4, 361.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$2BaO.SnO_2.4C_2O_3 + 8H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten:
$2BaO$	= 306	34.46 %	34.65 %
SnO_2	= 150	16.89 „	17.19 „
$4C_2O_3$	= 288	32.42 „	32.05 „
$8H_2O$	= 144	16.23 „	16.11 „
	888	100.00 %	100.00 %

Es wurden drei verschiedene Darstellungen des Salzes mit demselben Ergebnis untersucht. Auch dieses Salz hat also eine wesentlich andere Zusammensetzung als PÉCHARD sie für sein Baryumsalz annimmt, und da auch hier eine offenbar komplexe Verbindung vorliegt, kann man ihre Struktur durch die Formel:

$$Sn \equiv (COO-COO)_4Ba_2$$

ausdrücken, während PÉCHARD's Formel ebenso wie für das Kaliumsalz zu der Struktur:

$$O = Sn = (COO-COOR)_2$$

führen würde.

Es wurde versucht, durch Umsetzung des Kaliumzinnoxalats mit äquivalenten Mengen Calcium-, Strontium- und Nickelchlorid zu entsprechenden Verbindungen zu gelangen, doch verliefen diese Versuche resultatlos; es schied sich beim Stehen neben freier Zinnsäure das Metalloxalat ab.

Zinnoxalsäure.

Bei der Absättigung siedender Oxalsäurelösungen mit Zinnsäurehydrat wurden aufserordentlich grofse Mengen des letzteren gelöst.[1] In der Kälte erstarrte die ganze Lösung zu einer gelatineartigen Masse, die beim Trocknen eine porzellanartige Färbung annahm. Das Produkt war in heifsem Wasser löslich und schied sich beim Erkalten unverändert aus. Die analytische Untersuchung ergab, dafs ein Körper von wechselnder Zusammensetzung vorlag, und dafs er in wesentlichem nur aus kolloïdaler Zinnsäure unter Beimengung von Oxalsäure bestand. Thatsächlich liefs sich auch durch vorsichtiges Behandeln mit kaltem Wasser der Oxalsäuregehalt allmählich herabsetzen. Auf diesem Wege war also eine freie Zinnoxalsäure nicht zu erhalten.

[1] Derartige Lösungen werden von einigen Fabriken unter dem Namen: „Oxalsaures Zinn in Lösung" als Beize für Färbereizwecke in den Handel gebracht.

Ebensowenig konnte dieselbe aber auch nach Angabe von ꞔcHARD durch Versetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure er- lten werden. Vielmehr entstanden auch so beim Einengen über hwefelsäure syrupöse Massen von kolloidaler Zinnsäure, die nicht m Krystallisieren zu bringen waren. Es scheint demnach eine ie Zinnoxalsäure nicht existenzfähig zu sein und die von PÉHHARD solche angesprochenen, aus syrupöser Lösung krystallisierenden ꞁdeln sind wohl eine etwas mit Zinnsäure verunreinigte Oxalsäure, sich aus syrupösen Lösungen oft in dieser Form ausscheidet.

IV.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen bestätigen die hon in den früheren Arbeiten beobachtete Abhängig- it der Bildung komplexer Anionen von der relativen Af- nität ihrer Bestandteile.

Es ist nunmehr für drei Reihen nahe mit einander verwandter etalloxyde, bezw. Metallsäuren untersucht worden, wie sie unter nz analogen Bedingungen auf Lösungen von Oxalsäure und Alkali- alaten einwirken, welche Verbindungen dabei entstehen und ob ese Verbindungen den „komplexen" Körpern oder den Doppel- lzen zugerechnet werden müssen. Diese drei Reihen umfassen:

1. die Trioxyde des Molybdäns, WOLFRAMS und URANS, die der chsten Gruppe des periodischen Systems angehören;

2. die Sesquioxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens, die gleich nicht einer Gruppe angehörig, doch chemisch aufs nächste rwandt sind;

3. die Sesquioxyde des Arsens, Antimons und Wismuts, sämt- ch Elemente der fünften Gruppe.

Ferner untersucht, aber bisher aufserhalb des Zusammenhanges it nahestehenden Verbindungen sind die Oxalsäureverbindungen r Vanadinsäure, sowie der Zinnsäure.[1]

Von den Oxyden der ersten dieser Gruppen erwies sich e Molybdänsäure als die reaktionsfähigste. Von einer sehr be- ändigen „komplexen" Oxalmolybdänsäure[2] der wahrscheinlichen onstitution

[1] Die letzteren bilden mit den Oxalaten der Titansäure, deren Eigen- haften demnächst in anderem Zusammenhang beschrieben werden, und denen s Thoriumdioxyds (BRAUNER, *Journ. Chem. Soc.* 73, 951) eine vierte Reihe, die eselben Gesetzmäfsigkeiten zu bestehen scheinen wie für die drei obigen.

[2] *Z. anorg. Chem.* 4, 362.

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!>\! MO \!<\! \begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix}$$

lassen sich neutrale und saure Salze darstellen. Eine zweite Reihe sehr beständiger Verbindungen zeigt die Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} COO-MO_2OR \\ | \\ COO-MO_2OR \end{matrix}.$$

Schon viel weniger mannigfaltig sind die Oxalsäureverbindungen der Wolframsäure, einer wesentlich schwächeren Säure wie die vorige. Die freie Oxalwolframsäure läfst sich nicht isolieren; nur die Neutralsalze dieser hypothetischen komplexen Säure sind darstellbar. Sie zeigen die Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!>\! MO \!<\! \begin{matrix} OR \\ \\ OR \end{matrix}.$$

Das dritte Glied dieser Reihe, das Urantrioxyd, hat an und für sich nur noch sehr schwach elektronegative Eigenschaften; in den meisten Uranylverbindungen fällt ihm die Rolle des Kations zu. Mit Alkalioxalaten verbindet es sich noch zu komplexsauren Salzen, mit allerdings sehr wenig beständigem komplexen Ion, der Zusammensetzung:

$$UO_2=(COO-COOR)_2.$$

Die freie Säure ist nicht existenzfähig; statt ihrer entsteht stets ein oxalsaures Uranyl $UO_2.C_2O_4$. Es nimmt die Mannigfaltigkeit der komplexen Verbindungen, die Beständigkeit des komplexen Ions innerhalb dieser Gruppe mit abnehmender Acidität der Metallsäure ab.

Genau dieselbe Erscheinung war, wie am Schlusse der zweiten Mitteilung gezeigt ist,[1] bei den Oxyden der zweiten obigen Reihe den Sesquioxyden des Aluminiums, Chroms und Eisens hervorgetreten, von denen das erste vier verschiedene beständige Reihen komplexer Alkalioxalate, das zweite nur drei, das dritte nur zwei zu bilden im stande war. Es sei hier betreffs der näheren Begründung auf die angezogene Stelle verwiesen.

Von den Oxyden der dritten Gruppe geht das Arsentrioxyd, das am stärksten saure, Verbindungen mit Oxalaten überhaupt nicht ein. Antimontrioxyd dagegen bildet eine gröfsere Anzahl verschiedener Verbindungen, die den komplexen Oxalaten des Aluminium-

[1] *Z. anorg. Chem.* 11, 220.

oxydes u. s. w. in der Zusammensetzung ganz entsprechen, deren komplexes Ion jedoch wesentlich zersetzlicher ist. Die Verbindungen $Sb\equiv(COO-COOR)_3$ sind sicher als „komplexe" Salze zu bezeichnen; die Verbindungen $Sb\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown (COO-COOR)_2\end{matrix}$ und $C_2O_4=Sb-COO-COOR$ sehr wahrscheinlich ebenfalls. Analoge Verbindungen des Wismutoxydes jedoch charakterisieren sich ganz eindeutig als Doppelsalze.

V. Die Beziehungen von Doppelsalzen und komplexsauren Salzen zu einander.

In Mischsalzen MS_1S_2, die aus drei qualititiv verschiedenen, durch die gewählten Symbole ausgedrückten Bestandteilen bestehen, stellt M den am stärksten elektropositiven,[1] S_2 den am stärksten elektronegativen Komponenten dar. S_1 kann sowohl elektropositiv wie elektronegativ sein, in ersterem Falle jedoch stets schwächer als M im letzteren schwächer als S_2.

Für die Dissoziation derartiger Verbindungen sind wie leicht ersichtlich, die folgenden drei Möglichkeiten[2] gegeben; sie seien zugleich durch einige Beispiele belegt, welche die nahen Beziehungen der verschiedenen Gruppen zu einander vor Augen führen.

1. Dissoziation in ein Kation $\overset{+}{M}$ und zwei Anionen $\overset{-}{S_1}$ und $\overset{-}{S_2}$. Das Mischsalz ist ein Doppelsalz von einer Basis und zwei Säuren. Beispiele: Jodsaureschwefelsaure Salze,[3] salpetersaureschwefelsaure, chromsaurearsensaure oder chromsaurephosphorsaure Salze[4] u. a. m.

2. Dissoziation in zwei Kationen $\overset{+}{M}$ und $\overset{+}{S_1}$ und ein Anion $\overset{-}{S_2}$. Doppelsalz zweier Basen und einer Säure. Von der Unzahl der hierher gehörigen Doppelsalze seien die Alaune sowie viele Metallalkalidoppelhalogene hervorgehoben.

3. Dissoziation in ein Kation $\overset{+}{M}$ und ein komplexes Anion $\overset{-}{S_1S_2}$. Komplexsaures Salz. Innerhalb dieser Klasse mufs noch eine Unterteilung stattfinden.

---

[1] Nach der elektro-chemischen Spannungsreihe.

[2] Die Dissoziationsvorgänge für komplexe Metallbasen sind bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

[3] Blomstrand, *Z. anorg. Chem.* **1**, 21.

[4] Friedheim, *Z. anorg. Chem.* **6**, 273.

a) S_1 ist ein an und für sich schon elektronegativer Bestandteil. Beispiele: Kieselwolframsaure Salze,[1] Phosphorwolframate,[2] Phosphormolybdate.[3] Von komplexen Verbindungen mit organischen Säuren gehören hierher u. a. die Salze des Brechweinsteintypus, der Borweinsäure. Von den in vorliegenden Mitteilungen behandelten Körpern sind anzuführen die Molybdän-, Wolfram- und Vanadinoxalate, sowie die Antimon- und Zinnoxalate.

b) S_1 ist in einfachen Verbindungen ein schwach elektropositiver Bestandteil. Beispiel: Doppelcyanide der Zusammensetzung der Blutlaugensalze. Die metallhalogenwasserstoffsauren Salze, wie Kaliumplatinchlorid etc. Die Chromsulfate Recoura's. Folgende hier untersuchten Reihen gehören in diese Klasse: die Doppeloxalate des Aluminium-, Chrom- und Eisenoxyds, sowie des Uranyls.

Berücksichtigt man die hier angeführten Beispiele und die in dieser und den früheren Mitteilungen gemachten Erfahrungen, dafs die Bildung und Beständigkeit komplexsaurer Verbindungen von den relativen Affinitätsverhältnissen ihrer Bestandteile abhängt, so wird man zu den folgenden Schlüssen kommen:

Sind in der Verbindung MS_1S_2 die beiden Bestandteile S_1 und S_2 elektronegativ von fast gleich grofser Acidität, so dafs die Affinitätsdifferenz dieser beiden Bestandteile sich Null nähert, so ist die Verbindung ein Doppelsalz zweier Säuren und einer Basis.

Ist von den beiden Bestandteilen S_1 schwach elektropositiv und S_2 stark elektronegativ, und zwar derart, dafs die Affinitätsdifferenz zwischen S_1 und S_2 so grofs oder gröfser ist wie zwischen M und S_1, so liegt ein Doppelsalz zweier Basen und einer Säure vor.

Ist endlich — immer unter der Voraussetzung, dafs M der stärkst elektropositive, S_2 der stärkst elektronegative und S_1 der zwischen beiden stehende Bestandteil ist — die Affinitätsdifferenz zwischen S_1 und S_2 sehr klein im Verhältnis zu der zwischen M und S_2, so ist die Verbindung als ein komplexsaures Salz anzusprechen.

Wesentlich präziser lassen sich diese Verhältnisse durch folgenden Quotienten ausdrücken, der keineswegs vorläufig irgend welchen Anspruch auf mathematische Genauigkeit machen will, sondern nur eine einfache Darstellung der Erfahrungsthatsachen

[1] Marignac, *Ann. Chim. Phys.* [4] **3**, 5.

[2] Scheibler, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1872**, 80.

[3] Debray, *Ann. Chim. Phys.* **108**, und andere.

bezweckt. Bezeichnet man die Affinitätsgröfsen[1] der Bestandteile von MS_1S_2 mit m s_1 und s_2, so wird der Quotient

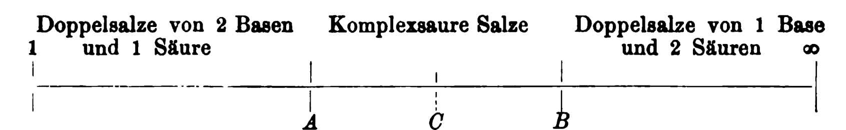
$$\frac{m-s_2}{s_1-s_2}$$

1) für den Fall, dafs s_1 fast ebenso grofs wird wie s_2, d. h. nach obiger Ausführung, dafs ein Doppelsalz von einer Basis und zwei Säuren vorliegt sich der Unendlichkeit nähern. Für den Grenzfall $s_1 = s_2$, der also einem einfachen Salze einer Basis und einer Säure entspräche, wird er gleich unendlich; doch hat er hierfür keine Gültigkeit mehr.

2) Für den Fall, dafs s_1 sich m nähert, dafs also ein Doppelsalz einer Säure und zweier Basen vorliegt, nähert sich der Quotient der Zahl Eins. Der Grenzfall $s_1 = m$, wobei der Quotient gleich Eins wird, entspräche auch hier einem einfachen Salze und kann durch denselben nicht mehr ausgedrückt werden.

3) Für den Fall, dafs s_1 viel kleiner als m, dagegen noch wesentlich gröfser als s_2, dafs also ein komplexsaures Salz vorhanden ist, wird der Quotient Zahlen mittlerer Gröfse entsprechen.

Stellt man diese Verhältnisse graphisch dar, so werden auf der Geraden[2] 1 bis ∞



die Werte zwischen 1 und A den Doppelsalzen von zwei Basen und einer Säure, zwischen A und B den komplexsauren Salzen,[3] zwischen

[1] Mit der Affinitätsgröfse ist hier der allerdings noch wenig fest umschriebene, aus dem chemischen Verhalten der Verbindungen zu einander abgeleitete „Verwandschaftsbegriff" gemeint. Er steht zu den in den letzten Jahren teilweise gemessenen Gröfsen, wie Zersetzungsspannung, Ionisationstendenz etc. in naher Beziehung, wird aber durch keine derselben vollständig ausgedrückt.

[2] In Wirklichkeit wird wohl die graphische Darstellung des Quotienten einer Kurve entsprechen; doch läfst sich deren Verlauf, da für m s_1 und s_2 bisher noch nicht einmal relative Werte einsetzen lassen, noch nicht bestimmen.

[3] Die Unterteilung der Strecke A B durch C entspricht den zwei verschiedenen oben angeführten Klassen komplexsaurer Salze. Die Verbindungen der obigen Klasse 3a liegen auf C B, die der Klasse 3b auf A C.

B und ∞ den Doppelsalzen von einer Base und zwei Säuren entsprechen.

Es sei hier nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daſs diese Betrachtungen insofern noch in der Luft schweben, als es bisher noch in keinem Falle möglich ist, für m s_1 oder s_2 absolute oder auch nur relative Zahlenwerte einzusetzen, da die Affinitätskonstanten der in Betracht kommenden Körper auch noch nicht annähernd bestimmt sind. Sollte dies erst gelungen sein, so werden vor allem der Werte die Punkte A und B von Interesse sein. Es soll ferner hier auch nicht behauptet werden, daſs die behandelten Erscheinungen ganz allein von den Affinitätsgröſsen beeinfluſst werden. Unzweifelhaft werden noch andere Eigenschaften der Komponenten wie Flüchtigkeit, Polymerisation etc. für das Entstehen oder Nichtentstehen der Verbindungen von Wichtigkeit sein; aber ebenso wahrscheinlich stehen auch solche Eigenschaften wiederum in Beziehung zur Affinität.

Immerhin lassen sich aus diesen Anschauungen schon jetzt eine Reihe von Folgerungen ableiten, die den beobachteten Thatsachen gut entsprechen, wie an einigen Beispielen gezeigt werden möge.

Nicht die absoluten Affinitätsgröſsen, sondern die relativen Affinitätsdifferenzen der Bestandteile eines Mischsalzes sind sowohl dafür, daſs ein komplexes Salz sich bildet, wie für die Beständigkeit des Komplexes von Bedeutung. Von den Doppelhalogenverbindungen der Metalle z. B. enthalten die Bromide meistens viel beständigere komplexe Anionen, als die Chloride, und die Jodide wiederum viel beständigere, als die Bromide, obgleich Cl, wie die Zersetzungsspannung, Ionisierungstendenz etc. zeigt, wesentlich stärker elektronegativer ist als die anderen Halogene. K_2HgJ_4 ist z. B. als komplexe Verbindung wesentlich beständiger, als K_2HgCl_4, da offenbar der obige Quotient für erstere Verbindung bei Einsetzung der Affinitätswerte höhere Zahlenwerte, die innerhalb der Strecke AC liegen, geben wird, als für letzteres Salz.

Von besonderem Interesse sind diejenigen Fälle, bei denen bereits Beobachtungen vorliegen, daſs qualitativ gleich oder ähnlich zusammengesetzte Mischsalze bald als Doppelsalze, bald als komplexe Salze sich erweisen. In obiger graphischer Darstellung würden derartige Verbindungen in der Nähe der Punkte A oder B liegen. Solche Beobachtungen sind vor allem an den Verbindungen des Chromoxyds gemacht worden. Recoura hat unter anderem gefunden,

dafs Chromsulfat und Chromalaune durch Erhitzen bald in festen Zustand, bald in Lösung oder bei Behandlung mit konz. Säure in komplexe Verbindungen übergehen. Dieser Übergang ist, wie auch WITHNEY[1] bewiesen hat, auf Änderungen der Hydratisation des Chromoxyds zurückzuführen, die man nach älteren Anschauungen als eine Abspaltung von Hydroxylgruppen, nach der WERNER'schen Theorie als Austritt von Wassermolekülen aus der ersten Sphäre bezeichnen mag. Jedenfalls ist damit, wie in vielen anderen Fällen, eine starke Abschwächung der Basizität des Chromoxyds verbunden und dadurch wird der obige Quotient, da im Nenner s_1 kleiner wird, wesentlich gröfser, d. h. er erhält einen Wert, der zwischen die Punkte A und C fällt.

Ganz ebenso liegen die Verhältnisse bei dem umgekehrten Falle, dem Übergang einer komplexen Verbindung in ein Doppelsalz, und hierdurch finden einige merkwürdige Thatsachen erst ihre richtige Erklärung. Früher war allgemein die Ansicht verbreitet, die jetzt noch von einigen Forschern vertreten wird, dafs zu allen komplexsauren Salzreihen die freien, komplexen Säuren darstellbar und beständig sein müssen. Die Erfahrung hat nun aber gelehrt, dafs in vielen Fällen „freie Säuren" zu komplexsauren Salzen nicht existenzfähig sind. Von den in vorliegenden Mitteilungen behandelten Salzreihen, auf die diese Erfahrung zutrifft, seien die Chrom-, Eisen-, Aluminium-, sowie die Antimonoxalate angeführt. Es sind dies sämtlich Mischsalze, in denen S_1 ein an und für sich meist schwach elektropositive Ionen bildender Bestandteil ist, die also als komplexe Salze auf der Strecke $A\,C$ nahe an A liegen werden. Da nun die Affinität von $\overset{+}{H}$, wie die Zersetzungsspannung zeigt,[2] jedenfalls wesentlich niedriger ist, wie die der stark elektropositiven Kationen, z. B. der Alkalien, Erdalkalien, so wird der Wert des Quotienten $\frac{m - s_2}{s_1 - s_2}$ bei Ersatz von Alkalien durch Wasserstoff wesentlich niedriger und nähert sich dabei 1, d. h. es wird kein komplexes Anion mehr vorliegen und die komplexe Säure ist nicht existenzfähig. Thatsächlich zeigte sich auch, um nur einige Beispiele anzuführen, dafs bei Versuchen, die den Alkalisalzen $Al{\equiv}(COO-COOR)_3$ entsprechende „freie Säure" darzustellen, Oxalsäure sich abspaltete und ein normal dissoziierendes Salz, $Al_2(C_2O_4)_3$, sich bildete. Ganz ebenso entsteht

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 40.

[2] Vergl. NERNST, *Allgemeine Chemie* (2. Aufl.), S. 671.

aus $Sb \equiv (COO-COOR)_3$, der Natur des Antimons entsprechend, ein basisches Salz, $Sb\langle{}^{OH}_{C_2O_4}$.

Geht man in dieser Schlufsfolgerung weiter, so läfst sich von vornherein sagen, dafs in vielen komplexsauren Salzreihen derartiger „schwacher, komplexer Säuren", ebensowenig wie die freien Säuren, die Salze mit schwach elektropositiven Kationen existenzfähig sein werden und dafs bei den Versuchen, diese zu erhalten, eine Dissoziation innerhalb des komplexen Anions und mithin Zersetzung desselben statthaben wird. Wann für ein Mischsalz dies stattfinden wird, das hängt von der Gröfse der Differenz $s_1 - s_2$ ab. Je gröfser diese Differenz, um so kleiner ist der Zahlenwert des Quotienten und um so eher wird beim Ersatz vom m durch kleinere Werte der Punkt A der graphischen Darstellung nach 1 zu überschritten werden. Diese Folgerungen sind praktisch durch einige Versuchsreihen geprüft worden, die den Inhalt der nächsten Mitteilung bilden sollen.

Von den vielen Fragen, die aus diesen, allerdings noch sehr hypothetischen Anschauungen erwachsen und deren experimentelle Prüfung erst das Fundament für weitere Schlüsse liefern können, seien nur angeführt: die Bestimmung der Acidität komplexer Säuren und deren Abhängigkeit von der ihrer Komponenten, ferner der Art der Dissoziationsvorgänge komplexsaurer Salze. Auf die Wichtigkeit der ersteren Frage ist schon im Anfang dieser Mitteilung hingewiesen; für letztere scheinen ähnliche Gesetzmäfsigkeiten zu bestehen, natürlich mutatis mutandis, wie sie von Ostwald, Trevor, Noyes, Smith und Calame[1] für die Dissoziationsvorgänge mehrbasischer, organischer Säuren gefunden werden. Auch dieser Punkt wird später zu behandeln sein.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **3**, 380; **9**, 553; **10**, 342; **11**, 495; **25**, 241; **27**, 401.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium Berlin N., 2. März 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1899.

Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink.

Von

HERMANN S. SCHULTZE.

Mit 1 Figur im Text.

Da eine glatte Elektrolyse von Zinksalzlösungen zur Gewinnung des ganz reinen Zinks in kompakter Form vielfach Schwierigkeiten bereitet, schlug RICH. LORENZ[1] vor einigen Jahren vor, das geschmolzene Chlorzink zur Elektrolyse und zur Abscheidung des reinen Zinks zu verwenden und arbeitete daraufhin ein Verfahren aus, Zink und Blei gemeinsam aus ihren Erzen zu gewinnen. Da dies Verfahren ein erhebliches Interesse beansprucht und auch eine gewisse technische Wichtigkeit besitzt, so seien im folgenden einige Beobachtungen mitgeteilt, welche geeignet sind, die höchst eigentümlichen Erscheinungen bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks aufzuklären. Diese Erscheinungen bestehen wesentlich in folgendem: Das geschmolzene Chlorzink verhält sich bei der Elektrolyse nicht wie der Körper $ZnCl_2$. An den beiden Kohleelektroden, die am besten in die beiden Schenkel eines V-Rohres eintauchen, tritt vielmehr bei Stromschlufs eine lebhafte Gasentwickelung auf. Das Gas an der Anode besteht ausschliefslich aus Chlor, während an der Kathode Wasserstoff entweicht. Allmählich tritt dann an die Stelle des Wasserstoffes das Zink, welches in kleinen geschmolzenen Tröpfchen sich abscheidet, die an den Wandungen des Rohres hinunterrollen und an dessen tiefster Stelle einen Regulus bilden. Während die Wasserstoffentwickelung nur eine wenig bedeutende Veringerung der Stromausbeute im Gefolge hat, geht eine andere Erscheinung damit Hand in Hand, die weit unangenehmer ist. Der vorher wasserklare Elektrolyt wird nämlich nach wenigen Minuten ganz dunkel und schliefslich völlig undurchsichtig; er zeigt dann eine blaugraue Farbe. Dieses Stadium dauert Stunden lang

[1] *Z. anorg. Chem.* **10**, 78.

an, bis schliefslich die blaugraue Trübung anfängt, sich abzusetzen und der Elektrolyt wieder klar wird. Die Kohlenkathode zeigt meist einen verästelten, dicken Auswuchs von grauem Ansehen, der Zinkregulus ist nicht zu sehen, da er ganz mit der ausgeschiedenen Substanz bedeckt ist. Giefst man jetzt vorsichtig den Elektrolyten um, so dafs die Verunreinigung zurückbleibt, so kann nun erst die glatte Elektrolyse beginnen, welche so verläuft, wie man es von dem reinen Körper $ZnCl_2$ sofort erwarten sollte. Im Anfang dagegen beobachtet man also zwei auffallende Erscheinungen; die Wasserstoffentwickelung und die Abscheidung einer blaugrauen Substanz.

Lorenz erklärte das erstere durch einen Wassergehalt des geschmolzenen Chlorzinks; nach ihm läfst sich Chlorzink durch Einschmelzen und Erhitzen, selbst auf 500°, nicht vollständig entwässern, sondern hält hartnäckig noch Wasseranteile zurück, die erst mit Hilfe der Elektrolyse entfernt werden können. Die zweite Erscheinung erwähnt er in seiner Abhandlung nicht; sie hatte für ihn jedenfalls deswegen nichts Auffallendes, weil er es immer mit unreinem Chlorzink, wie es durch Auslaugen der gerösteten Erze erhalten wird, bei seinen Untersuchungen zu thun hatte und es dann nur natürlich war, dafs der elektrische Strom zunächst diese Verunreinigungen abschied, die etwa aus Eisen oder Mangan bestehen konnten. Auffallend wird diese Erscheinung erst für Czepinski,[1] der die Polarisation des geschmolzenen Chlorzinks im hiesigen Laboratorium untersuchte. Er elektrolysierte das reinste Chlorzink des Handels, um es zu entwässern und beobachtete dabei die oben beschriebenen Vorgänge, die er sich dadurch erklärt, dafs die Kohlenelektroden zerstäuben und den Elektrolyt mit „Kohlenschmutz“ erfüllen. Nach zweistündiger Elektrolyse hört die Wasserstoffentwickelung auf und gleichzeitig wird der Elektrolyt wieder klar, indem sich der „Kohlenschmutz“ zu Boden setzt. „Bemerkenswert ist es, dafs, solange der Wasserstoff entweicht, der Elektrolyt getrübt bleibt.“ Czepinski hat also bereits den zeitlichen Zusammenhang beider Erscheinungen erkannt, ohne indes ihre Abhängigkeit von einander erklären zu können. Im Gegenteil, die Erscheinung war rätselhafter wie vorher.

Bei meinen Versuchen über das Leitvermögen des entwässerten und gereinigten Chlorzinks (siehe die folgende Abhandlung)

[1] *Z. anorg. Chem.* **19**, 208.

konnte ich diese Beobachtungen bestätigen. Auch bei der Elektrolyse des reinsten Chlorzinks des Handels, wie es Merck in Darmstadt unter seinen garantiert reinen Reagentien liefert, treten dieselben Schwierigkeiten auf. Nach vierstündiger Elektrolyse hatte sich der vermeintliche Kohlenschmutz noch nicht abgesetzt; der Elektrolyt schien im Gegenteil noch immer dunkler zu werden. Da die positive Elektrode, an der sich das Chlor abschied, durch die Elektrolyse stark angegriffen und zugespitzt wurde, so konnte man annehmen, dafs sie an der Verunreinigung die Hauptschuld trage. Um dies zu vermeiden, sollte die folgende Anordnung getroffen werden, wie sie in ähnlicher Weise Lyte in einem englischen Patent [1] beschreibt. Der Entwässerungsprozefs sollte mit einer Zinkanode ausgeführt werden, d. h. die Kohlenanode, die den Strom zuführte, sollte in einen Zinkregulus tauchen, der sich an der tiefsten Stelle des V-Rohres befand. Solange sich an der Kathode Wasserstoff entwickelt, geht durch „umgekehrte Elektrolyse" Zink in Lösung, wodurch das Chlor unschädlich gemacht und dadurch die starke Zerstäubung der Kohlenanode verhindert wird.

Als ich nun in den geschmolzenen, ganz klaren Elektrolyt, in den noch keine Elektroden eintauchten, ein Stückchen reinstes Zink einführte, beobachtete ich zu meiner gröfsten Überraschung folgende Erscheinung. Das Zink überzog sich mit einer weifsen Kruste, die sich beim Zusammenschmelzen und leichter Bewegung vom Regulus ablöste, der sich sogleich mit einer neuen, haubenähnlichen Kruste bedeckte. Gleichzeitig trat lebhafte Gasentwickelung ein. Die aufsteigenden Gasblasen, die sich als Wasserstoff erwiesen, lösten die den Regulus bedeckenden Krusten ab, die bald eine braune und schliefslich eine graublaue Farbe annahmen. Allmählich trübte sich der ganze Elektrolyt und nach einer halben Stunde hatte er genau das Aussehen erhalten, wie wenn er zum Zwecke des Entwässerns elektrolysiert worden wäre. Nach einigen Stunden lebhaften Erhitzens hörte die Wasserstoffentwickelung auf, der Niederschlag setzte sich ab und der klare Elektrolyt zeigte genau dieselben Eigenschaften, wie der durch Elektrolyse gereinigte.

Hieraus konnte man zunächst den wichtigen Schlufs ziehen, dafs die Kohlen an der Verunreinigung des Elektrolyten nicht die Schuld tragen. Andererseits war aber der grofse Vorteil gewonnen, dafs eine Erscheinung, die äufserst kompliziert verlaufen konnte, und da-

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* (1898) **4**, 148.

her wenig Aussicht bot, mit Erfolg untersucht zu werden, nunmehr auf so einfache Bedingungen zurückgeführt war, dafs eine Aufklärung sehr gut möglich schien.

Der Niederschlag von blaugrauer Farbe wurde dadurch isoliert, dafs das Chlorzink mit dem Zink solange erhitzt wurde, bis er sich abgesetzt hatte. Die Temperatur betrug bei dieser Operation etwa 600°, die Zeitdauer 4—6 Stunden. Nachdem das Rohr abgekühlt war, wurde es zerschlagen und der Niederschlag mechanisch so gut wie möglich von dem festen Chlorzink getrennt. Dann wurde das noch anhaftende Chlorzink mit H_2O und ganz verdünnter HCl weggewaschen und der Niederschlag auf einem Thonteller getrocknet. Er bestand aus kompakteren Stückchen und feinem Staub. Letzterer sieht dem Zinkstaub zum Verwechseln ähnlich, nur ist seine Farbe blauer. Die Substanz löst sich in NO_3H leicht, in HCl schwerer und erst beim Erwärmen, wobei eine geringe, aber deutliche Wasserstoffentwickelung beobachtet wird. Die qualitative Analyse dieser Lösung ergab nur Zink. Der Niederschlag selbst enthält aber noch geringe Mengen Kieselsäure aus dem Glase.

Man konnte über den Verlauf der Reaktion verschiedene Ansichten haben. Zunächst wäre es möglich, dafs Zink und Wasserstoff sich bei der hohen Temperatur zu einem Zinkwasserstoff verbänden, dessen Existenz vielfach in dem Zinkschwamm bei der wässerigen Elektrolyse angenommen wird. Hiergegen sprach aber eine andere wichtige Beobachtung. Die Erscheinung der Trübung, sei sie hervorgerufen durch Elektrolyse oder durch Behandeln mit Zink, tritt nicht immer ein. Es verhalten sich z. B. Chlorzinksorten verschiedener Herkunft in dieser Beziehung verschieden. Das reine Chlorzink von Merck zeigte sie immer; ein Chlorzink von Goldschmidt in Essen, ebenfalls als garantiert rein bezogen, zeigte sie jedoch nicht. Da jedoch die Wasserstoffentwickelung bei der Elektrolyse und beim Behandeln mit Zink bei beiden Chlorzinkproben in gleicher Weise auftrat, so konnte die Trübung nicht aus Zinkwasserstoff bestehen.

Da die qualitative Untersuchung der Substanz ergeben hatte, dafs kein anderes Metall wie Zink vorhanden war, so war die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dafs die Substanz im wesentlichen Zinkoxyd, ZnO, ist, entstanden durch die Einwirkung des Wassers im geschmolzenen Chlorzink,

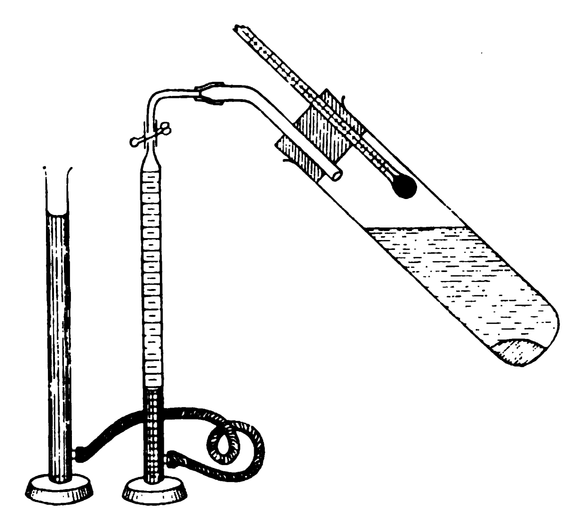
$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

der vielleicht eine niedrige Oxydationsstufe des Zinks oder feinver-

teilter Zinkstaub beigemengt sein könnte. BERZELIUS[1] sah die, das Zink bei gewöhnlicher Temperatur überziehende graue Haut bereits als ein Suboxyd des Zinks an. Eventuell konnte natürlich auch ein Hydroxyd entstehen.

Der Niederschlag wurde nun im lufttrockenen Zustande quantitativ analysiert.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dafs man die Lösung der abgewogenen Substanz in verdünnter Salzsäure durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter filtrierte, um das unlösliche von der angewandten Menge in Abzug bringen zu können. Das Zink wurde als Karbonat ausgefällt und als Oxyd gewogen. Die Substanz enthielt 75.3% Zink, was einem Gemenge aus Zinkoxyd und Zinkhydroxyd entsprechen würde; denn Zinkoxyd enthält 80.25% Zinkhydroxyd, 65.7% Zink. Die Annahme von reinem Zinkoxydul scheint ausgeschlossen, da dies 89.0% Zink hätte ergeben müssen. Da die Substanz von dem anhaftenden Chlorzink aber in der Weise getrennt war und nicht anders getrennt werden konnte, als durch Waschen mit Wasser, wodurch sich leicht sekundär Hydroxyd bilden konnte, so war es nicht möglich, über die Zusammensetzung der im geschmolzenen Elektrolyten enthaltenen Substanz



auf diese Weise Sicheres zu erfahren und es wurde daher eine indirekte Methode angewandt, welche eine Isolierung der Substanz unnötig machte (siehe die Figur).

[1] DAMMER, *Anorg. Chem.* **2**, [2] 459.

In einem Reagenzrohr aus schwer schmelzbarem Glase, von 2 cm innerem Durchmesser, wurde soviel Chlorzink von MERCK eingeschmolzen, dafs es bis zu $^2/_3$ gefüllt war. Nachdem dieses wieder erstarrt war, wurde eine abgewogene Menge reinstes Zink daraufgegeben und das Reagenzrohr mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung war ein Thermometer gesteckt, welches die Temperatur des freigebliebenen Luftraumes anzeigte, durch die andere Bohrung führte ein gebogenes Glasröhrchen, das mit einer Gasbürette in Verbindung stand. Das Reagenzrohr war in einem Winkel von 45° zur Tischebene geneigt und konnte von unten mit einem kräftigen Teclu-Brenner erhitzt werden. Vor dem Versuch wurde das Thermometer abgelesen und die Bürette auf die Nullmarke eingestellt. Dann wurde das Chlorzink geschmolzen, und zwar von oben nach unten, da sonst die starke Ausdehnung beim Erhitzen das Rohr sprengt. Bei gesteigerter Temperatur schmilzt dann auch das Zink unter lebhafter Wasserstoffentwickelung zu einem Regulus zusammen, der in dem geschmolzenen Chlorzink untersinkt. Nach 10 Minuten war die Bürette schon fast mit Wasserstoff gefüllt. Die Flamme wurde nun entfernt, und das Chlorzink erstarrte wieder. In dem Moment, wo das Thermometer im oberen Luftraum wieder die Anfangstemperatur zeigte, wurde das Gasvolumen in der Bürette abgelesen. Das Rohr wurde zertrümmert, der Zinkregulus herausgenommen und gewogen. Es wurde z. B. beobachtet:

65.9 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm = 0.0059 g,

eine gleichzeitige Zinkabnahme von 0.1906 g. Auf $\frac{1906}{65} = 29.3$ Atome Zink kommen also 59 Atome Wasserstoff oder auf 1 Atom Zink 2 Atome Wasserstoff. Hieraus geht hervor, dafs im Anfang der Einwirkung sich jedenfalls Zinkoxyd gebildet hat und kein Zinkoxydul. Ich erwähnte aber vorhin schon, dafs die Erscheinung bei längerer Einwirkung sich äufserlich wesentlich ändert, dafs die anfangs weifse Kruste braun und schliefslich graublau wird und dann der ganze Elektrolyt sich trübt.

Um eine längere Einwirkung von Zink auf geschmolzenes Chlorzink in ähnlicher Weise quantitativ zu verfolgen, mufsten daher gröfsere Mengen Wasserstoff gemessen werden. Dies geschah durch Überleiten des Wasserstoffes über glühendes Kupferoxyd und Aufsammeln des gebildeten Wassers in einem Chlorcalciumrohr. Die Anordnung war dabei folgende: Ein ebensolches, schwer schmelz-

bares Reagenzrohr, wie in vorigem Versuch, das geneigt zur Tischebene befestigt wurde, war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Öffnung konnte ein trockener Kohlensäurestrom eingeleitet werden, um den Wasserstoff zu verdrängen, der aus der anderen Öffnung zunächst durch ein Chlorcalciumrohr geleitet wurde, um das aus dem geschmolzenen Chlorzink entweichende Wasser zurückzuhalten. Von dem Chlorcalciumrohr wurde der Wasserstoff in ein Rohr mit CuO geleitet, das in einem kurzen Verbrennungsrohr erhitzt wurde; das gebildete Wasser wurde in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. In das Reagenzrohr wurde wieder eine gewogene Menge Zink eingeführt, deren Verlust nach Beendigung des Versuches bestimmt wurde. Die Versuche dauerten 2—3 Stunden; mit der Dauer und dem Grade des Erhitzens variieren die Resultate. Wenn man die Menge Zink, die für 2 Atome Wasserstoff in Lösung gehen sollte, mit 100 bezeichnet, so wurde gefunden:

I.	II.	III.
113.2 °/₀	106.7 °/₀	103.9 °/₀.

Wir ersehen daraus die wichtige Thatsache, dafs, während im Anfang der Reaktion wirklich 100 °/₀ Zink in Lösung gehen, sich also reines Zinkoxyd bildet, die Menge des in Lösung gegangenen Zinks allmählich immer gröfser wird; gleichzeitig geht die Farbe des Niederschlages von weifs durch braun in graublau über, und wir dürfen daher behaupten, dafs diese Färbung des Zinkoxyds durch Aufnahme von Zink bedingt wird, ohne natürlich darüber Rechenschaft ablegen zu können, worin dieser Vorgang besteht. In Übereinstimmung hiermit steht aber die vorhin schon erwähnte Beobachtung, dafs sich das so gefärbte Zinkoxyd unter schwacher Wasserstoffentwickelung in Säuren löst.

Bei der Elektrolyse des wasserhaltigen Chlorzinks wird somit alles im Anfang abgeschiedene Zink dazu benutzt, das vorhandene Wasser zu zersetzen, unter Bildung von Zinkoxyd, dem Zink beigemischt ist. Die Ansätze an der Kohle und die ganze Erscheinung ist damit erklärt und es ist selbstverständlich, dafs, wenn die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat und der Elektrolyt entwässert ist, keine Veranlassung mehr zur Bildung weiteren „Schmutzes" besteht.

Da nach der Ansicht von R. Lorenz die Entwässerung von Chlorzink nur durch Elektrolyse — oder, was, wie wir jetzt wissen, dasselbe bedeutet, durch Zink — erfolgen kann, so scheint es also ausgeschlossen,

die Bildung des verunreinigenden Oxyds zu vermeiden. Um so wunderbarer mufs uns also jetzt die oben erwähnte Thatsache erscheinen, dafs es Chlorzink giebt, welches sich trotz lebhafter Wasserstoffentwickelung an der Kathode glatt, d. h. ohne Zinkoxydbildung elektrolysieren läfst.

Auch dieser Punkt hat sich in überraschend einfacher Weise aufgeklärt. Auf Grund der Bereitungsweise von Chlorzink konnte eine Wasserstoffentwickelung an der Kathode aufser von einem Wassergehalt nur von einem Salzsäuregehalt bedingt sein. Es lag daher die Vermutung nahe, dafs in dem Chlorzink, das sich glatt elektrolysieren liefs (GOLDSCHMIDT), ein Chlorzink vorlag, welches an Stelle des Wassers Salzsäure enthielt. Durch einen Versuch konnte diese Ansicht sofort bestätigt werden. Chlorzink, welches sich ursprünglich schlecht elektrolysiert (z. B. das von MERCK), wurde nicht sofort eingeschmolzen, sondern zunächst in möglichst wenig Wasser gelöst und dann mit reiner, konzentrierter Salzsäure versetzt. Die so bereitete Lösung wurde nun über freier Flamme in einem grofsen Porzellantiegel eingekocht, unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe. Schliefslich wird dann die Masse so trocken, dafs sie sich nicht mehr rühren läfst und schmilzt bei weiterem Erhitzen unter fortwährender, lebhafter Entweichung von HCl-Dämpfen. Giefst man das so geschmolzene Chlorzink in ein Glasrohr und elektrolysiert es in der oben angegebenen Weise, wobei man dafür sorgt, dafs die Kohlen vorher gut ausgeglüht und noch heifs in den Elektrolyten eingetaucht werden, so zeigt sich sofort das erwartete Resultat. Die Elektrolyse beginnt mit lebhafter Wasserstoff- und Chlorentwickelung genau wie vorher, aber es findet keine Spur einer Trübung statt; sofort mit der Wasserstoffentwickelung beginnt auch schon die Zinkabscheidung, die glänzenden, geschmolzenen Zinkkügelchen rollen an die tiefste Stelle des Glases und vereinigen sich hier zu einem prachtvollen, quecksilberähnlichen Regulus. Kurzum die Elektrolyse erfolgt genau so, wie bei dem elektrolytisch entwässerten Chlorzink, nur dafs anfänglich neben der Zinkabscheidung eine, allmählich völlig verschwindende, Wasserstoffentwickelung stattfindet.

Wenn man umgekehrt Chlorzink, das sich ursprünglich glatt elektrolysieren liefs (z. B. das GOLDSCHMIDT'sche), mit wenig Wasser löst, ohne Zusatz von Salzsäure und diese Lösung im Porzellantiegel einkocht, so macht sich schon gleich ein bemerkenswerter

Unterschied geltend. Die Lösung geht nämlich ganz allmählich von dem wässerig-flüssigen, in den geschmolzenen Zustand über, ohne ein festes Stadium durchzumachen. Dieses Chlorzink verhält sich nun genau wie „schlecht elektrolysierbares", trübt sich und scheidet gewaltige Mengen von Zinkoxyd ab.

Die Erklärung dieser Erscheinungen liegt darin, daſs das geschmolzene Chlorzink je nach der Darstellung erhebliche Mengen Wasser oder Salzsäure oder auch beide zugleich in wechselnden Mengen zurückhält. Für die Elektrolyse schädlich wirkt aber nur das Wasser. Wird daher dafür gesorgt, daſs beim Einkochen der Chlorzinklösung zur Trockne, kurz ehe dieser Punkt erreicht wird, Salzsäure im groſsen Überschuſs zugegen ist, so wird alles hydratisch gebundene Wasser durch Salzsäure ersetzt und ersteres vollständig ausgetrieben werden. Ein solches Chlorzink wird pulvertrocken, ehe es anfängt zu schmelzen und läſst sich gut elektrolysieren. Ist dagegen nicht hinreichend Salzsäure zugegen, um alles Wasser zu ersetzen, so wird von diesem mehr oder minder zurückgehalten werden. Ein solches Chlorzink wird nicht ganz trocken, ehe es schmilzt und läſst sich schlecht elektrolysieren. An dieser Stelle, seien auch die Beobachtungen von TH. W. RICHARDS[1] erwähnt, der für die Bestimmung des Atomgewichtes von Zink aus Zinkbromid dieses Salz zur Entwässerung in einem Strome von trockenem Bromwasserstoff schmolz, sowie die Darstellung von krystallisiertem reinen $ZnCl_2$ durch R. DIETZ.[2]

Wie schon hervorgehoben, läſst sich nach den obigen Vorschriften wohl vorbereitetes Chlorzink vollkommen glatt und ohne jede Störung elektrolysieren. Das abgeschiedene Zink besitzt in demselben eine überaus blanke und spiegelnde Oberfläche, jedoch zeigte sich bei so bereitetem und durch Elektrolyse völlig gereinigtem Chlorzink vielfach die Erscheinung, daſs die bei höherer Temperatur vollkommen klare und durchsichtige Schmelze sich beim Abkühlen trübt und sich mit einem opalisierenden, bläulichgrauen Nebel erfüllt, der beim Erhitzen wieder verschwindet. Derselbe besteht möglicherweise aus Zinkdämpfen, die in der Schmelze sich lösen.

Das durch die Elektrolyse gewonnene Zink erstarrt in prachtvoll glänzenden, sechsseitigen Krystallflächen, dem Kriterium der

[1] *Z. anorg. Chem.* **10**, 1.
[2] *Z. anorg. Chem.* **20**, 240.

Reinheit des Zinks entsprechend, wie dasselbe von R. LORENZ[1] und F. MYLIUS[2] beschrieben ist.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. R. LORENZ, meinen innigsten Dank zu sagen für die erfolgreiche Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit hat zu teil werden lassen.

[1] l. c.

[2] *Z. anorg. Chem.* **9**, 144.

Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1899.

Über das Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink.

Von

Hermann S. Schultze.

Mit 1 Figur im Text.

Über das Leitvermögen geschmolzener Salze sind wir durch die Untersuchungen von Braun, Foussereau, Graetz, Poincaré u. a. sehr vollkommen unterrichtet. Während nun die nach sehr verschiedenen Methoden ausgeführten Messungen der verschiedenen Forscher eine gute Übereinstimmung bei den verschiedenen Salzen erkennen lassen, weichen die Resultate bei geschmolzenem Zinkchlorid sehr erheblich von einander ab, was auch Ostwald besonders hervorhebt.[1] Es liegt nahe, anzunehmen, dafs diese Abweichungen mit den Schwierigkeiten der Entwässerung und der Herstellung eines wirklich gleichmäfsigen und reinen Präparates dieser Substanz zusammenhängen. Prof. R. Lorenz veranlafste mich, diese Frage zu prüfen und das Leitvermögen von ganz reinem und trockenem Zinkchlorid zu bestimmen, wie es nach seinen Untersuchungen[2] und denjenigen vorstehender Abhandlung[3] nunmehr leicht und sicher zu erhalten ist.

Braun[4] führte die Bestimmung in einem Kapillarrohr aus, an dessen beiden Enden sich die Elektroden befanden. Das Rohr wurde auf einer Blechrinne erhitzt und der Widerstand durch einen kurzen Stromschlufs im Moment des Schmelzens und des eben beginnenden Erstarrens gemessen. Die Werte, ausgedrückt in reziproken Ohm und umgerechnet auf den Würfel von 1 cm Seitenlänge, sind:

Eben Geschmolzen:	Gerade anfangend zu erstarren:
0.00913.	0.000923.

[1] *Lehrbuch* 2, (1) 717 Anm.

[2] *Z. anorg. Chem.* **10**, 78.

[3] *Z. anorg. Chem.* **20**, 323.

[4] *Ann. Phys. Chem.* (1875) **154**, 186.

Also findet er beim Schmelzpunkt des Chlorzinks, den er zu 262° annimmt, Werte, von denen der eine zehnmal so grofs ist, wie der andere.

M. S. FOUSSEREAU[1] hat dann die Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlorzinks dadurch bestimmt, dafs er durch eine Röhre, die mit der Substanz gefüllt war, einen Strom von bekannter Stärke hindurch sendet und dessen Spannungsabfall für ein bestimmtes Stück mifst. Auf diese Weise findet er den Widerstand des Stückes, dessen Dimensionen er genau ausmifst, und gelangt so zum spezifischen Leitvermögen. Dieses ist in derselben Einheit wie oben angegeben:

258° 0.22376.

GRAETZ[2] bestimmte zuerst das Leitvermögen unter Anwendung von Wechselströmen. Seine Anordnung war so getroffen, dafs das Salz in einem kleinen Porzellantiegel geschmolzen wurde, in den die Platinelektroden eintauchten. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen; um sie möglichst konstant zu halten und die Abkühlung möglichst langsam eintreten zu lassen, wurde der Apparat samt den Zuleitungsdrähten in ein Sandbad gestellt. Seine auf die obige Einheit umgerechneten Zahlen sind folgende:

t	K	t	K	t	K
300°	0.1541	270°	0.0452	250°	0.0010
290°	0.0957	262°*	0.01063	240°	0.0005
280°	0.0585	260°	0.0017	230°	0.0002

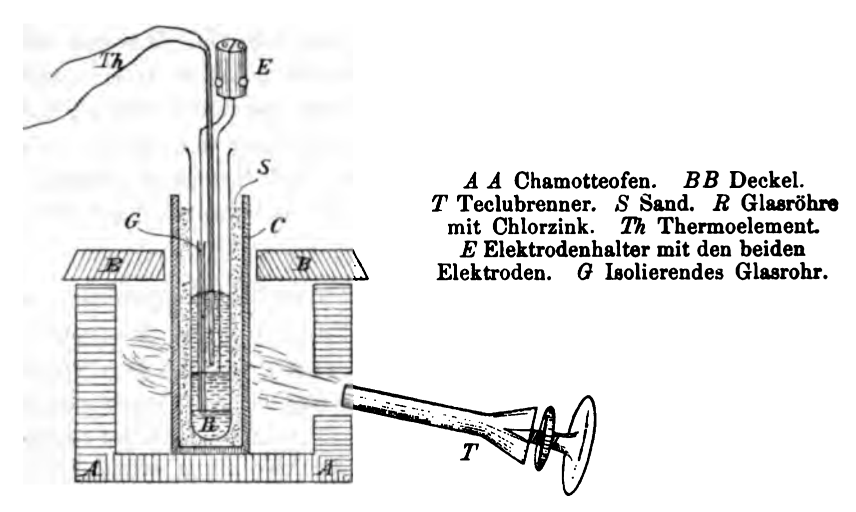
Es findet also beim Schmelzpunkt 262° eine rasche, sehr beträchtliche Änderung des Leitvermögens statt. Bei 300° ist sie schon 150 mal so grofs, wie bei 250°.

Es ist dann endlich V. CZEPINSKI[3] der vorliengnden Frage insofern nahe getreten, als er wasserhaltiges Chlorzink dem elektrolytischen Entwässerungsprozefs nach R. LORENZ unterwarf und während desselben Stromstärke, Klemmenspannung und Polarisation mafs, woraus sich nach der bekannten Formel $W = \frac{E - \varepsilon}{J}$ der Widerstand des elektro-

[1] *Ann. Chim. Phys.* [6] **5**, 354.
[2] *Ann. Phys.* (N. F.) **40**, 18.
[3] *Z. anorg. Chem.* **19**, 208.

lytischen Prozesses berechnen liefs. CZEPINSKI fand ein beträchtliches Sinken des Widerstandes um ca. 40 % des ursprünglichen Wertes, Hand in Hand mit der gleichzeitig vor sich gegangenen elektrolytischen Entwässerung. Er schliefst hieraus, dafs wasserhaltiges Chlorzink ein weniger guter Leiter zu sein scheine, als entwässertes Chlorzink. Selbstverständlich stellen diese Untersuchungen nur Schätzungen nach dieser Richtung hin dar.

Meine Versuchsanordnung war die folgende: Als Gefäfs zur Aufnahme des Chlorzinks diente ein schwer schmelzbares Reagenzrohr von 2 cm Durchmesser, welches 7 cm hoch mit Chlorzink gefüllt war. Das Rohr war im ganzen 20 cm lang und tauchte bis auf 15 cm in ein Sandbad ein, das durch einen kräftigen Eisencylinder von 4 cm innerem Durchmesser gebildet wurde. Die Erhitzung dieses Eisencylinders geschah in einem Chamotteofen mittels eines kräftigen Teclubrenners. Nachdem das Chlorzink durch Elektrolyse von seinem Wasser- und Salzsäuregehalt in demselben Rohr,



A A Chamotteofen. *BB* Deckel. *T* Teclubrenner. *S* Sand. *R* Glasröhre mit Chlorzink. *Th* Thermoelement. *E* Elektrodenhalter mit den beiden Elektroden. *G* Isolierendes Glasrohr.

in dem die Messung erfolgen sollte, befreit worden war, wurden zunächst die Elektroden eingeführt, die bei der ersten Versuchsreihe aus Platin, später aus Silber bestanden, das sich vorzüglich bewährte. Die Anordnung der Elektroden war dieselbe, wie in dem Leitfähigkeitsgefäfs von ARRHENIUS. Sie waren kreisrund und pafsten genau in das Rohr hinein, die obere Elektrode hatte ein Loch, durch welches der Zuleitungsdraht der unteren Elektrode hindurchgeführt werden konnte, isoliert durch ein Glasrohr. Die Elektroden besafsen eine Dicke von $^1/_2$ cm, während die Zuleitungsdrähte

$1^1/_2$ mm dick waren; die letzteren waren 25 cm lang und oben, wo sie aus dem Rohr herausragten, zweimal rechtwinklig umgebogen, damit der Elektrodenhalter nach R. LORENZ,[1] in dem sie befestigt waren, sich nicht senkrecht über der Öffnung des Rohres befand, sondern neben ihr. Man konnte so das Thermoelement bequemer einführen.

Nachdem die Elektroden bis in die Mitte des geschmolzenen Chlorzinks eingetaucht und so befestigt waren, wurden zunächst durch vorsichtiges Bewegen des Rohres alle Luftblasen entfernt und dann Rohr und Elektroden zusammen in den vorgewärmten, eisernen Cylinder gebracht. Der Zwischenraum wurde dann mit Sand ausgefüllt und mit der Heizung des Ofens begonnen. Sand bewährte sich hierbei besser wie ein Metallbad.

Das Thermoelement tauchte bis zur oberen Elektrode in das geschmolzene Chlorzink ein und war vor dem Angriff der Zinkdämpfe[2] durch ein Glasrohr geschützt, wie es V. CZEPINSKI[3] beschreibt. Die andere Lötstelle war durch Eis auf 0° gehalten. Die Messung der Temperatur geschah mit einem empfindlichen D'ARSONVAL-Galvanometer. Die Genauigkeit der Messung betrug bis 500° etwa 1°, von da an aufwärts 10° für ein Millimeter Ausschlag der Skala. Das Thermoelement von W. C. HERÄUS-Hanau und KEISER & SCHMIDT-Berlin war von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt mit Prüfungsschein in Millivolt versehen.

Wenn das Thermoelement das Maximum der Temperatur anzeigte, das man zu erreichen wünschte, wobei durch den Siedepunkt des Chlorzinks bei 720° eine natürliche Grenze gesetzt war, wurde der Brenner weggenommen und die Öffnung des Ofens mit einem Stückchen Chamotte verschlossen. Der hervorragende Teil des Eisencylinders war mit Asbestpappe bedeckt; die Abkühlung erfolgte hinreichend langsam, um alle 10° etwa den Widerstand messen zu können. Die Messung wurde mittels Wechselstromes in der WHEATSTONE'schen Brücke ausgeführt und das Minimum durch das Telephon bestimmt. Die Widerstandskapazität des Gefäfses wurde vorher und nachher mittels $^1/_{50}$-norm. KCl-Lösung bestimmt und aus beiden jedesmal hinreichend gut übereinstimmenden Werten das Mittel ge-

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 359.
[2] Vergl. die vorstehende Abhandlung (*Z. anorg. Chem.* 20, 323).
[3] l. c. S. 219.

nommen. Die Ausdehnung der Elektroden durch die hohe Temperatur brauchte nicht in Rücksicht gezogen zu werden, da eine diesbezügliche Berechnung eine Gröfse ergab, die vollkommen innerhalb der Versuchsfehler fiel. Während die Widerstandsmessung sehr genau ausgeführt werden konnte, liefs die Genauigkeit der Temperaturmessung zu wünschen übrig. Die Änderung der Temperatur konnte zwar in den oben angegebenen Grenzen genau beobachtet werden; diese Änderung wird aber wahrscheinlich stets etwas später eingetreten sein, als in dem Teil des Chlorzinks zwischen den beiden Elektroden, da die Lötstelle sich oberhalb der Elektroden befand und durch ein Glasrohr geschützt war. Die Ungenauigkeit kann 5—10° betragen, wie aus der Differenz der drei einzelnen Beobachtungsreihen geschlossen werden kann, die gemacht wurden.

Die Beobachtungsreihe I wurde mit Platinelektroden ausgeführt. Das Maximum der Temperatur betrug 708°, das Minimum 244°. Die Elektroden waren nicht platiniert, zeigten aber im Chlorzink trotzdem ein gutes Minimum. Das Minimum in der $^1/_{50}$-norm. KCl war sehr flach, wurde aber bedeutend besser durch Parallelschaltung einen passenden Kapazität zum Vergleichswiderstand.

Die Beobachtungsreihen II und III wurden mit Silberelektroden ausgeführt, die ein vorzügliches Minimum sowohl im geschmolzenen Chlorzink, als auch in der Chlorkaliumlösung zeigten und von den Zinkdämpfen weit weniger angegriffen wurden. Nr. II erstreckte sich auf den Temperaturbereich 531—261°, Nr. III von 580—250°.

Um zu zeigen, wie weit die drei Beobachtungsreihen übereinstimmen, führe ich einige beliebig herausgegriffene Zahlen an. Die erste Kolonne enthält das Leitvermögen, die drei anderen die Temperatur, bei der es beobachtet wurde.

$\varkappa$	t I.	II.	III.
0.1500	533°	528°	534.5°
0.0280	406°	401°	407.5°
0.0080	351°	343°	356°
0.0023	306°	300.5°	308°

Bei den Beobachtungsreihen II und III konnte auch der Schmelzpunkt des angewandten Chlorzinks beobachtet werden, da der Galvanometerausschlag des Thermoelementes sich längere Zeit konstant

erhielt. Er lag einmal bei 290, das andere Mal bei 297°, also beträchtlich höher, wie er früher angegeben worden ist. Da die Versuche abgebrochen werden mufsten, war es leider nicht möglich, hierüber weitere genauere Beobachtungen zu machen.

Die Werte aus den drei Beobachtungsreihen wurden graphisch aufgetragen. Aus den Kurven wurde dann für je 10° das Leitvermögen entnommen und aus den drei Werten das Mittel gebildet. Die so erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Das Leitvermögen des geschmolzenen Chlorzinks.

$\varkappa$ ausgedrückt in Ohm und Centimeter.

t	$\varkappa$	t	$\varkappa$	t	$\varkappa$
700	**0.460**	530	0.147	360	0.0109
690	0.439	520	0.131	350	0.0088
680	0.4185	510	0.118	340	0.0070
670	0.399	**500**	**0.104**	330	0.0050
660	0.375	490	0.093	320	0.0038
650	0.354	480	0.0835	310	0.0029
640	0.338	470	0.0750	**300**	0.00186
630	0.323	460	0.0655	290	0.00087
620	0.309	450	0.0570	280	0 00048
610	0.295	440	0.0520	270	0.00022
600	**0.279**	430	0.0445	260	0.00011
590	0.261	420	0.0365	250	0 000026*
580	0.238	410	0.0306	240	0.000015*
570	0.214	**400**	**0.0260**	230	0.000008*
560	0.1925	390	0.0221	225	0.000006*
550	0.180	380	0.0144		
540	0.161	370	0.0138		

Die mit * bezeichneten Werte sind sehr ungenau, da der zu messende Widerstand bereits über 10000 Ω betrug.

Wir sehen daraus, dafs die Leitfähigkeit des Chlorzinks sich mit der Temperatur aufserordentlich stark ändert, und zwar um so stärker, je tiefer die Temperatur sinkt. Die älteren Beobachtungen zeigen gegen die meinigen erhebliche Abweichungen, wenn man dieselbe Temperatur in Rücksicht zieht. Bedenkt man aber, dafs ich den Schmelzpunkt gegen 30° höher fand, so lassen sich die eine Beobachtung von Braun und die von Graetz bei 260° angegebene mit meiner bei 290—300° gefundenen sehr gut vereinigen; es ist dies um so erklärlicher, da natürlicherweise die Änderung der Leitfähigkeit bei diesen Temperaturen ausschliefslich von der inneren

eibung abhängt, die in der Gegend des Schmelzpunktes sich be-
nders stark ändert.

Der Wert von FOUSSEREAU ist dagegen viel zu hoch angegeben
ıd läſst sich in keiner Weise mit dem von mir gefundenen ver-
nigen.

Auch bei dieser Arbeit hat mir Herr Prof. R. LORENZ stets
inen Rat und seine Unterstützung zu teil werden lassen, wofür
ı ihm zu gröſstem Dank verpflichtet bin.

Zürich, Elektrochemisches Laborat. d. eidgen. Polytechnikums, März 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1899.

Überniob- und Übertantalsäure und ihre Salze.

Von

P. Melikoff und L. Pissarjewsky.

Bei der Untersuchung der Ubersäuren haben wir die Erfahrung gemacht, dafs diejenigen Elemente ein und derselben Gruppe des Mendelejeff'schen Systemes die beständigeren Übersäuren bilden, welche das gröfste Atomgewicht besitzen; so z. B. erweist sich in der 6. Gruppe als die beständigste die Überuransäure und am wenigsten ist die Überchromsäure beständig.

Ganz dasselbe beobachtet man auch in der Kohlenstoffgruppe; so bildet die Übertitansäure eine mehr konstante Verbindung, wohingegen die Überkohlensäure im freien Zustande unbekannt ist. Aufserdem ist die Beständigkeit der Übersäuren noch von der Lage der Elemente in den Reihen abhängig; die Elemente der geraden Reihen geben beständigere Übersäuren.

Auf diese Weise konnte man in Bezug auf die Elemente der Sticktstoffgruppe, welche zu den geraden Reihen gehören, im voraus sagen, dafs die Überniob- und Übertantalsäuren beständigere Verbindungen darstellen müssen, als die Übervanadin- und Überstickstoffsäuren. Die von uns beobachteten Thatsachen haben diese Vermutung vollständig bestätigt.

Die Niobsäure, welche uns zu unseren Versuchen diente, haben wir von E. Merck erhalten. Die vorläufige Untersuchung zeigte, dafs sie eine geringe Menge Tantalsäure und gegen 16—18 $^0/_0$ Titansäure enthielt (der Gehalt der letzteren wurde nach Marignacs Methode nachgewiesen).[1] Zur Darstellung der Niobsäure in reinem Zustande benutzen wir die klassische Methode von Marignac,[2] nämlich die Scheidung von der Tantal- und Titansäuren mittels doppelter

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [4] **13**, 11.

[2] *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 60, 73.

Verbindungen der Fluoroxyniobate; nach wiederholter Umkrystallisation und Zersetzung durch Schwefelsäure erhielten wir reine Niobsäure. Ihre Ausbeute betrug etwa 30 % des angewandten Produktes.

Überniobsäure, $HNbO_4 + nH_2O$.

Indem wir während einiger Minuten in einem Wasserbade Niobsäurehydrat mit Wasserstoffhyperoxydlösung erwärmten, beobachteten wir einen Übergang der weifsen Farbe ins Gelbe, was durch die Bildung von Überniobsäure hervorgerufen wurde. Da wir nicht sicher waren, ob unter diesen Bedingungen die ganze Niobsäure sich in Überniobsäure verwandelt, so wählten wir zur Darstellung letzterer einen anderen Weg, wir bereiteten nämlich die Überniobsäure durch Zersetzung ihres Kalisalzes (siehe unten) durch schwache Schwefelsäure. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf dieses Salz erhält man eine gelbgefärbte Lösung und die ganze Überniobsäure bleibt dabei in der Lösung. Diese Lösung wurde dialysiert, um den Überschufs von H_2SO_4 und K_2SO_4 zu entfernen; nach der Entfernung letzterer scheidet sich eine geringe Menge Überniobsäure aus, ihr gröfster Teil aber bleibt in der Lösung. Die Lösung wurde in einem Wasserbade konzentriert, wobei ein flockiger, gelatinöser Niederschlag von gelber Farbe ausfiel, welcher nach Filtrieren über H_2SO_4 getrocknet wurde und sich dabei in ein gelbes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver verwandelte.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf die Überniobsäure nicht. Im Gegenteil, es vollzieht sich die Zersetzung unter Wasserstoffhyperoxydbildung nur beim Erwärmen. Also unterscheidet sich in dieser Beziehung die Überniobsäure von allen anderen Übersäuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 sich unter Ausscheidung von Wasserstoffhyperoxyd vollständig zersetzen; demnach nähert sie sich in dieser Beziehung der Übertitansäure, welche Wasserstoffhyperoxyd nur bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure entwickelt. Konzentrierte H_2SO_4 entwickelt bei der Einwirkung auf die Überniobsäure ozonisierten Sauerstoff. Beim Erwärmen der lufttrockenen Überniobsäure gegen 100° zersetzt sie sich langsam unter Sauerstoffentwickelung, was mit einer Farbänderung begleitet wird.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2088 g, verbraucht 22.6 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), entspricht 8.2 % Sauerstoff.

Zur Bestimmung von Nb_2O_5 angewandt 0.2328 g.
Gefunden Nb_2O_5 — 0.1666 g oder 71.5 %

Gefunden:	
O (aktiver) . . .	8.2 %
Nb_2O_5	71.5 „
H_2O	20.3 „

Aus dem Verhältnisse des aktiven Sauerstoffes zur Niobsäure (1 : 1) sieht man, dafs die Überniobsäure die Zusammensetzung

$$HO-Nb(=O)\langle{}^{O}_{O}|$$

hat. Die Bildung der Überniobsäure bei der unmittelbaren Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd entspricht vollständig den Beobachtungen[1] PICCINIS, welcher bei der Einwirkung von H_2O_2 auf die Salze der Fluorniobsäure Fluorperniobate erhalten hat.

Das Kaliumsalz der Überniobsäure, $K_4Nb_2O_{11} + 3H_2O$.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Überniobsäure schmolzen wir Nb_2O_5 mit KOH ($1Nb_2O_5$ auf 8KOH) in einem Silbertiegel, lösten die geschmolzene Masse in einer möglichst kleinen Menge Wasser, fügten zu der Lösung eine geringe Menge Wasserstoffhyperoxyds hinzu und erwärmten es eine kurze Zeit lang in einem Wasserbade; dann filtrierten wir die Flüssigkeit von dem sich bei der Zusetzung von H_2O_2 bildenden schwarzen Niederschlage (Silber) ab, setzten zum Filtrate H_2O_2 zu ($1Nb_2O_5$ auf 9—10 H_2O_2) und fällten es mit einem gleichen Volumen Alkohol, wobei sich sofort ein flockiger, weifser Niederschlag bildete; dieser Niederschlag wurde mit Alkohol und Äther durchgewaschen, auf einer Thonplatte getrocknet und danach in Wasser gelöst, zu dieser Lösung wurde Wasserstoffhyperoxydlösung ($1Nb_2O_5$ auf 3—$4H_2O_2$) und KOH ($1Nb_2O_5$ auf $^1/_2$ KOH) zugegossen und dann wurde sie wieder mit Alkohol (1—$1^1/_2$ Vol.) gefällt; dabei entstand ein weifser, undeutlich krystallinischer Niederschlag, welcher mit Alkohol durchgewaschen wurde, dann mit Äther und schliefslich im lufttrockenen Zustande analysiert. — Dieses Salz ist in Wasser löslich und entwickelt beim Erwärmen Sauerstoff; bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 entsteht H_2O_2, konzentrierte H_2SO_4 ruft stark ozonierten Sauerstoff hervor.

[1] *Z. anorg. Chem.* **2**, 21.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate:

1. Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2248 g des Salzes, verbraucht 34.1 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 11.5 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Nb_2O_5 und K_2O 0.6152 g des Salzes.

Gefunden: Nb_2O_5 0.2837 g oder 46.11 %
„ K_2SO_4 0.3694 g oder 32.43 % K_2O.

2. Angewandt 0.324 g zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes, verbraucht 46.4 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 10.85 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Nb_2O_5 und K_2O 0.454 g des Salzes.

Gefunden: Nb_2O_5 0.2125 g oder 46.8 %
„ K_2SO_4 0.2695 g oder 32.06 % K_2O.

Gefunden:				Berechnet für $K_4Nb_2O_{11}+3H_2O$:	
O (aktiver)	11.5	10.85 %		O (aktiver)	11.15 %
Nb_2O_5	46.11	46.8 „		Nb_2O_5	46.68 „
K_2O	32.43	32.06 „		K_2O	32.75 „
H_2O	9.96	10.29 „	(a. d. Diff.)	H_2O	9.4 „

Aus der Analyse ist zu ersehen, dafs das Verhältnis zwischen K_2O, Nb_2O_5 und aktivem Sauerstoff ist $2K_2O:Nb_2O_5:4O$; also mufs demnach die empirische Formel des Salzes $K_4Nb_2O_{11}$ sein, wobei aus 11 Atomen Sauerstoff 4 aktiv sind, also ist dieses Salz eine Verbindung der Pyroüberniobsäure mit 2 Mol. Kaliumhyperoxyd und mit 2 Mol. von Kaliumoxyd; die Zusammensetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt werden müssen:

```
KO—O\        /O
     >Nb <  |
  KO/  |     \O
       O          +3H2O.
       |
KO—O\  |     /O
     >Nb <  |
  KO/        \O
```

Wenn man das Kaliumsalz $K_4Nb_2O_{11}$ in Wasser auflöst und stehen läfst, oder die Lösung kurze Zeit erwärmt, so fällt nach einiger Zeit ein weifser, amorpher Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskope durchsichtige Kügelchen darstellt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2022 g, verbraucht 18 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 6.72 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Nb_2O_5 und K_2O 0.3156 g.

Gefunden: Nb_2O_5 0.1723 g oder 54.59 %
„ K_2SO_4 0.1058 g oder 18.1 % K_2O.

	Gefunden:	
O (aktiver) .	6.72 %	
Nb_2O_5 . . .	54.59 „	
K_2O	18.1 „	
H_2O	20.59 „	(a. d. Diff.).

Die Resultate der Analyse entsprechen ungefähr der Formel $KNbO_4$ mit gegen 20.59 % H_2O, wofür theoretisch berechnet:

O (aktiver) . .	6.5 %
Nb_2O_5	54.47 „
K_2O	19.1 „
H_2O	19.93 „

Wenn das Ausscheiden dieses Salzes während einer ziemlich langen Zeit geschieht, oder wenn man das schon ausgefallene Salz längere Zeit unter Wasser hält, so nimmt der Gehalt von K_2O noch ab, wie aus der unten angegebenen Analyse des Salzes, welches während zwei Wochen unter Wasser gestanden hatte, zu sehen ist:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2044 g des Salzes, verbraucht 17 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 6.4 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Nb_2O_5 und K_2O 0.2877 g des Salzes.
Gefunden: Nb_2O_5 0.1720 g oder 59.78 %
„ K_2SO_4 0.0949 g oder 17.8 % K_2O.

	Gefunden:
O (aktiver) . .	6.4 %
Nb_2O_5	59.78 „
K_2O	17.8 „

Aus den Resultaten der Analyse ist zu ersehen, dafs das Pyrosalz unter der Wirkung von Wasser zerstört wird, wobei entweder neutrales Salz der Zusammensetzung $KNbO_4$, oder saures Salz der Pyrosäure gebildet wird, in welchem das Kaliumoxyd durch Hydroxylgruppe ersetzt ist.

Die Übertantalsäure und ihre Salze.

Die Tantalsäure, welche wir zu unseren Untersuchungen gebrauchten, haben wir von E. Merck erhalten. Zu ihrer Reinigung benutzten wir ebenfalls Marignacs Methode.[1] Von der Reinheit des erhaltenen Präparates überzeugten wir uns dadurch, dafs wir es mit H_2O_2 erwärmten, wobei keine gelbe Farbe auftrat, während das Anfangsprodukt infolge der Anwesenheit von Niobsäure mit H_2O_2

[1] *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 60.

eine gelbe Farbe lieferte. Die Ausbeute der reinen Tantalsäure, erwies sich gegen 55 % des Rohproduktes.

Übertantalsäure, $HTaO_4 + nH_2O$,

wurde durch Zersetzung ihres Kaliumsalzes (siehe unten) durch verdünnte Schwefelsäure erhalten; beim Zusetzen der Schwefelsäure scheidet sich aus der Kaliumsalzlösung ein weifser, pulverartiger Niederschlag der Übertantalsäure; dieser Niederschlag wurde abfiltriert, auf dem Filter zuerst mit Alkohol, dann mit Äther durchgewaschen und im lufttrockenen Zustande der Analyse unterworfen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2014 g, verbraucht 14 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 5.26 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 0.1834 g.

Gefunden: Ta_2O_5 0.139 g oder 75.79 %

	Gefunden:
O (aktiver) . .	5.26 %
Ta_2O_5	75.79 „
H_2O	18.95 „

Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zur Tantalsäure (1:1) zeigt, dafs die Übertantalsäure die Zusammensetzung

$$\mathrm{HO{-}Ta}\begin{matrix}\diagup \mathrm{O} \\ \mid \\ \diagdown \mathrm{O}\end{matrix} \quad (\mathrm{Ta{=}O})$$

hat. Die Übertantalsäure bildet gleich der Überniobsäure Wasserstoffhyperoxyd nur bei der Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur aber findet keine Zersetzung der Übertantalsäure statt und es bildet sich kein H_2O_2.

Konzentrierte H_2SO_4 entwickelt bei der Einwirkung auf $HTaO_4$ ozonierten Sauerstoff. Bei dem Vergleiche der Übertantalsäure mit der Überniobsäure bemerkten wir, dafs die erste beständiger als letztere ist, weil die Überniobsäure nach kurzer Erwärmung bei 100° ihren ganzen aktiven Sauerstoff verliert, während im Gegenteil die Übertantalsäure sogar nach mehrstündigem Erwärmen bei dieser Temperatur sich nicht zersetzt und einen Teil des aktiven Sauerstoffes behält. Auf diese Weise liefert die Übertantalsäure einen neuen Beweis des Zusammenhanges zwischen der Beständigkeit der Übersäuren und dem Atomgewichte der sie bildenden

Elemente; mit der Zunahme der Atomgewichte nimmt immer auch die Beständigkeit der Übersäuren zu.

Das Kaliumsalz der Übertantalsäure, $K_3TaO_8 + {}^1/_2H_2O$.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes schmolzen wir Ta_2O_5 mit KOH (1 g Ta_2O_5 auf 2—3 g KOH) in einem Silbertiegel zusammen, lösten die geschmolzene Masse in Wasser und erwärmten die Lösung in einem Wasserbade mit einer geringen Menge von H_2O_2; nachdem das ausgeschiedene Silber abfiltriert war, setzten wir zum Filtrate einen Überschufs von Wasserstoffhyperoxydlösung hinzu ($1Ta_2O_5$ auf $20H_2O_2$) und fällten dasselbe mit einem gleichen Volumen Alkohol, dabei bildet sich ein fein krystallinischer Niederschlag von weifser Farbe, welcher leicht in Wasser löslich ist und beim Erwärmen der Lösung Sauerstoff entwickelt. Bei der Einwirkung auf dieses Salz von verdünnter H_2SO_4 bildet sich H_2O_2; konz. Schwefelsäure entwickelt stark ozonisierten Sauerstoff. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther wurde das lufttrockene Salz analysiert, wobei es folgende Resultate ergab:

1. Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.1976 g des Salzes, verbraucht 38.1 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 14.61 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und K_2O 0.5940 g des Salzes.

Gefunden: Ta_2O_5 0.305 g oder 51.17 %

„ K_2SO_4 0.3612 g oder 32.84 % K_2O.

Ein Teil des Salzes wurde 2 Stunden lang über H_2SO_4 stehen gelassen und darin der aktive Sauerstoff bestimmt, wobei es sich ergab, dafs dieses Salz sich beim Stehen nicht zersetzt.

Angewandt 0.2116 g.

Gefunden 0.2114 g. Verbraucht 41.1 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 14.72 % Sauerstoff entspricht.

2. Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2282 g des Salzes, verbraucht 43.5 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 14.44 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und K_2O 0.6604 g des Salzes.

Gefunden: Ta_2O_5 0.3345 g oder 50.66 %

„ K_2SO_4 0.4011 g oder 32.8 % K_2O.

	Gefunden:				Berechnet für $K_3TaO_8 + {}^1/_2H_2O$:
O (aktiver) .	14.61	14.72	14.44 %	O (aktiver) .	14.67 %
Ta_2O_5 . . .	51.17	—	50.66 „	Ta_2O_5 . . .	50.91 „
K_2O . . .	32.84	—	32.8 „	K_2O . . .	32.34 „

Die Analyse des Salzes zeigt, dafs das Verhältnis zwischen K_2O, Ta_2O_5 und aktivem Sauerstoff $= 3K_2O : Ta_2O_5 : 8O$ ist; daraus

folgt, dafs die empirische Zusammensetzung des Salzes K_3TaO_8 sein mufs, wobei aus 8 Sauerstoffatomen 4 aktiv sein müssen; wenn wir den aktiven Sauerstoff zwischen K_2O und Ta_2O_5 verteilen, so erhalten wir für unser Salz folgende Formel:

$$\begin{matrix} KO-O \\ KO-O \\ KO-O \end{matrix} \!\!> Ta \!\!<\!\! \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + {}^1/_2 H_2O,$$

d. h., dafs dieses Salz Ortoübertantalsäure darstellt, deren Wasserstoff durch das Hyperoxydradikale **KO** ersetzt wird.

Die wässerige Lösung dieses Salzes tritt in doppelte Zersetzung mit $BaCl_2$ ein, wobei sich ein weifser, voluminöser Niederschlag bildet, welcher durch Kohlensäure mit Bildung von H_2O_2 gespaltet wird.

Das doppelte Kalium-Calciumsalz der Übertantalsäure,
$CaKTaO_8 + 4^1/_2 H_2O$,

erhält man in Form eines feinen, krystallinischen Pulvers bei der Einwirkung von $CaCl_2$-Lösung auf die Lösung des oben beschriebenen Kaliumsalzes der Übertantalsäure. Wie die Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskope zeigten, stellen die Krystalle dieses Salzes gut ausgebildete rhombische Prismen dar. Dieses Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser absolut unlöslich; beim Erwärmen im Wasser bildet sich ein voluminöser Niederschlag, entwickelt sich Sauerstoff, und die Flüssigkeit fängt alkalisch zu reagieren an. Verdünnte H_2SO_4 entwickelt aus diesem Salze H_2O_2, konzentrierten, stark ozonisierten Sauerstoff.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes gab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2097 g des Salzes, verbraucht 37 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 13.4 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung $CaO.K_2O$ und Ta_2O_5 0.6172 g des Salzes.

Gefunden: Ta_2O_5 0.291 g oder 47.1 %
„ CaO 0.0758 g oder 12.28 %
„ K_2SO_4 0.1167 g oder 10.21 % K_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $CaKTaO_8 + 4^1/_2H_2O$:
O (aktiver) . .	13.4 %	O (aktiver) . .	13.61 %
CaO	12.28 „	CaO	11.91 „
K_2O	10.21 „	K_2O	10.0 „
Ta_2O_5 . . .	47.1 „	Ta_2O_5 . . .	47.02 „

Aus der Analyse ist zu ersehen, dafs sich $CaO : K_2O : Ta_2O_5 : O$ (aktiv) = 2 : 2 : 1 : 8 verhält, wonach die empirische Zusammensetzung

des Salzes $CaKTaO_8$ sein mufs und aus 8 Sauerstoffatomen 4 aktiv sein müssen; also hat das Salz folgende Konstitution:

$$Ca{<}{\begin{matrix}O-O\\O-O\end{matrix}}{\backslash\!/}\!\!\!\!\begin{matrix}\\ KO-O\end{matrix}{>}Ta{<}\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + 4^1/_2H_2O,$$

d. h. es stellt das Kaliumsalz dar, in welchem **2K** durch **Ca** ersetzt sind; also entsteht dieses Salz durch doppelte Zersetzung von $CaCl_2$ und des Kaliumsalzes nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}KO-O\\KO-O\\KO-O\end{matrix}{>}Ta{<}\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + CaCl_2 = \begin{matrix}Ca{<}\begin{matrix}O-O\\O-O\end{matrix}\\KO-O\end{matrix}{>}Ta{<}\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + 2KCl.$$

Das Natriumsalz der Übertantalsäure, $Na_3TaO_8 + H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes lösten wir unter Erwärmung das Natriumhexatantalat in Wasserstoffhyperoxyd (wässerig. 2%ig. Lösung) und gossen zu dieser Lösung NaOH (auf $Na_8Ta_6O_{19} + 25H_2O$ wurden 26 NaOH genommen), filtrierten es ab und setzten zum Filtrat einen Überschufs von H_2O_2 (fast doppelt so viel, als berechnet wurde) hinzu, kühlten es mit Eiswasser ab und fällten mit einem gleichen Volumen Alkohol, wobei ein weifses, amorphes Pulver entstand, welches mit Alkohol, dann mit Äther abgewaschen, auf eine poröse Thonplatte gebracht und im lufttrockenen Zustande analysiert wurde.

Das erhaltene Salz ist, wenn auch schwer, in Wasser löslich; bei Erwärmen der wässerigen Lösung entwickelt sich Sauerstoff. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt aus ihm H_2O_2, konzentrierte hingegen stark ozonisierten Sauerstoff.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2092 g des Salzes, verbraucht 43.8 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 15.87 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und Na_2O 0.6898 g des Salzes.

Gefunden: Ta_2O_5 0.3882 g oder 56.27 %
„ Na_2SO_4 0.380 g oder 24.05 % Na_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $Na_3TaO_8 + H_2O$:	
O (aktiver) . .	15.87 %	O (aktiver) . .	16.12 %
Na_2O	24.05 „	Na_2O	23.85 „
Ta_2O_5 . . .	56.27 „	Ta_2O_5 . . .	55.92 „

Das Verhältnis von Na_2O zu Ta_2O_5 und zum aktiven Sauer-

stoff ($3Na_2O : Ta_2O_5 : 8O$) zeigt, dafs dieses Salz dieselbe Zusammensetzung und Konstitution hat, wie das Kaliumsalz:

$$\begin{matrix} NaO-O \\ NaO-O \\ NaO-O \end{matrix} > Ta < \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + H_2O.$$

Das Natriumsalz der Übertantalsäure von der Zusammensetzung $NaTaO_4 + NaO.TaO_4 + 13H_2O$.

Zur Darstellung des Natriumsalzes der angegebenen Zusammensetzung lösten wir Natriumhexatantalat in Wasserstoffhyperoxydlösung (1.5 g in 30 ccm 2 % H_2O_2) und dampften es im Wasserbade bei leichter Erwärmung bis zum trockenen Zustande ab; dann lösten wir den Rückstand in Wasser, filtrierten, fügten zum Filtrate einige Tropfen 2 %iger H_2O_2-Lösung zu und fällten mit einem gleichen Volumen Alkohol. Der erhaltene Niederschlag wurde zuerst mit wässerigem Alkohol, dann mit absolutem und schliefslich mit Äther abgewaschen.

Das auf solche Weise erhaltene Salz stellt einen weifsen, amorphen Niederschlag dar, der bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffhyperoxyd bildet.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.218 g des Salzes, verbraucht 16.8 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 5.96 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und Na_2O 0.6699 g des Salzes.

Gefunden: Ta_2O_5 0.3774 g oder 56.33 %

" Na_2SO_4 0.1258 g oder 8.2 % Na_2O.

	Gefunden:	
O (aktiver) . .	5.96 %	
Na_2O	8.2 "	
Ta_2O_5 . . .	56.33 "	
H_2O	29.51 "	(a. d. Diff.).

Das Verhältnis des Na_2O zu Ta_2O_5 und zum aktiven Sauerstoff ($Na_2O : Ta_2O_5 : 3O$) zeigt, dafs das Salz die empirische Zusammensetzung $Na_2Ta_2O_9$ besitzt, wobei aus 9 Sauerstoffatomen 3 aktiv sind, so dafs dieses Salz wahrscheinlich ein doppeltes der Zusammensetzung $NaTa_4 + NaO.TaO_4$ darstellt; theoretisch ist für ein Salz von solcher Zusammensetzung mit $13H_2O$ berechnet:

O (aktiver) . .	6.1 %
Na_2O	7.86 "
Ta_2O_5	56.3 "
H_2O	29.74 "

Die Bildung von H_2O_2 bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 deutete schon darauf hin, dafs in diesem Salze als Base Natriumhyperoxyd vorhanden ist. Wir begnügten uns aber nicht mit dieser Reaktion und wandten uns zur Lösung der Frage über die Zusammensetzung dieses Salzes zum Aluminiumoxydhydrate, welcher uns die Möglichkeit gab, die Konstitution der löslichen Salze der Überuransäuren festzustellen.[1]

Indem man diese Methode auch zur Beantwortung der Frage über die Konstitution des erwähnten Natriumsalzes $NaTaO_4 + NaOTaO_4$ benutzt, könnte man erwarten, dafs $^2/_3$ des aktiven Sauerstoffes des Salzes im Niederschlage mit samt dem Aluminiumoxydhydrat in Form der in Wasser unlöslichen Übertantalsäure geblieben ist.

Indem wir zuerst qualitativ die Wirkung des Aluminiumoxydhydrats untersuchten, überzeugten wir uns, dafs im Filtrate sich H_2O_2 befindet. Dann begannen wir die quantitative Untersuchung der Wirkung des Aluminiumoxydhydrats. Zu diesem Zwecke wurde unser Salz (0.3887 g), welches 5.96% aktiven Sauerstoffes enthielt, in einem halben Liter Wasser in einem Gefäfs mit eingeschliffenem Pfropfen gelöst, und zu dieser Lösung ein grofser Überschufs frischgefällten Aluminiumoxydhydrats zugefügt. Nach langem Durchschütteln mit letzterem, als das Filtrat schon nicht mehr auf H_2O_2 reagierte, bestimmten wir die Menge des Sauerstoffes, welche sich im Niederschlage mit dem Aluminiumoxydhydrate befand.

Zum Versuch angewandt 0.3887 g des Salzes.

Zum Titrieren des Niederschlages verbraucht 18.8 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff) oder 3.66% Sauerstoff, theoretisch 3.96% Sauerstoff, was $^2/_3$ des ganzen aktiven Sauerstoffes (5.96%) des Salzes entspricht.

Also kann man auf Grund der Eigenschaften des Salzes und auf Grund der Aluminiumoxydhydratwirkung mit Bestimmtheit sagen, dafs das Natriumhyperoxyd in das Salz als Base eintritt und das Salz die Zusammensetzung

$$\mathrm{NaO{-}Ta({=}O){<}\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + NaO{-}O{-}Ta({=}O){<}\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}}$$

besitzt.

Die Untersuchung der Übervanadin-, Überniob- und Übertantalsäuren zeigte, dafs mit der Zunahme des Atomgewichtes des die Übersäure bildenden Elementes ihre Basizität zunimmt; die

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2902.

Übervanadin- und Überniobsäuren sind geneigt, Salze der vierbasischen Pyrosäure zu bilden:

```
        MO—O\     /O                 MOO\      /O
             >V<  |                      >Nb<  |
(MO—O—) MO/  |  \O                   MO/   |  \O
             O            und              O     ,
        MO—O\ |  /O                MO—O\   |  /O
             >V<  |                     >Nb<  |
(MO—O—) MO/     \O                   MO/      \O
```

wohingegen die Übertantalsäure in der Mehrzahl der Fälle in Salzen als dreibasische Ortosäure erscheint:

```
MO—O\     /O
MO—O—>Ta<  |
MO—O/     \O
```

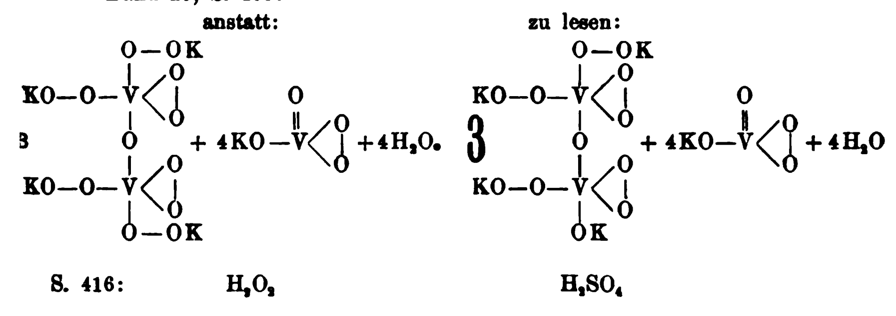
Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1899.

Druckfehler.

In unserem vorigen Artikel: „Die Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der übersauren Salze“

Band 19, S. 409:



S. 416: H_2O_2 — H_2SO_4

Revision des Atomgewichtes von Nickel.

Zweite Mitteilung.

Die Bestimmung des Nickels im Nickelbromid.[1]

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und ALLERTON SEWARD CUSHMAN.[2]

Mit 2 Figuren im Text.

In einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung über das Atomgewicht des Nickels gaben wir 3 Reihen von Resultaten, die hergeleitet waren aus dem Verhältnis von Silber und Silberbromid zu Nickelbromid.[3] Diese Resultate führten uns zu dem Schlufs, dafs das fragliche Atomgewicht nahezu 58.69 sei, bezogen auf $O = 16.000$. Da jedoch eine einzige Methode niemals völlig überzeugend ist, und da die erwähnten Resultate nicht den selbst mit nur einer Methode erreichbaren Grad von Vollkommenheit besitzen, so schien es naturgemäfs ratsam, die Untersuchung weiterzuführen, bis ein sicheres Resultat gewonnen war.

Dementsprechend setzten wir die Arbeit fort, und zwar mit einem doppelten Zweck: 1. sollte die Reindarstellung des Materiales weiter studiert werden; 2. war die Analyse des Nickelbromids insofern zu vervollständigen, als nunmehr direkt sowohl das in dem Nickelbromid enthaltene Nickel als auch das Brom bestimmt werden sollte. Es giebt keine bessere Kontrolle für eine quantitative Bestimmung, als eine „vollständige“ Analyse. Ein sorgfältiges Studium aller in Betracht kommenden Umstände und der früheren Ergebnisse hatte uns zu der Überzeugung geführt, dafs die Darstellung von reinem Nickelbromid eine ungewöhnlich schwierige

---

[1] Gleichzeitig in *Proc. Amer. Acad.* **34**, 327 veröffentlicht.

[2] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[3] *Proc. Amer. Acad.* (1897) **33**, 97. *Z. anorg. Chem.* (1898) **16**, 167.

Aufgabe sei; diese Aufgabe aber ist so weit gelöst worden, daſs wir genau die Vorsichtsmaſsregeln und Korrektionen kennen, die erforderlich sind, wenn diese Substanz in einem solchen Reinheitsgrade dargestellt werden soll, daſs sie als zuverlässige Basis für die Atomgewichtsbestimmung des Nickels dienen kann. Im Lichte jetziger Kenntnis finden wir, daſs die früher veröffentlichten Resultate einer geringen Korrektur bedürfen; hier genügt es, zu bemerken, daſs die Änderung nicht viel mehr als eine Einheit der zweiten Dezimale des Atomgewichtes beträgt.

Bei der Ausführung der Untersuchung haben wir die verschiedenen Kontroversen über das Atomgewicht von Nickel und Kobalt nicht aus den Augen verloren; und da nach unserer Ansicht die von Krüss und Schmidt aufgeworfene Frage nach der Existenz des Gnomiums noch nicht endgültig beantwortet war, so hielten wir natürlich unsere Aufmerksamkeit auch auf diese gerichtet.

Man kann leider auf eine Diskussion über diesen Gegenstand nicht eingehen, ohne direkt manchen Anschauungen, die auf der einen oder anderen Seite geäuſsert wurden, entgegenzutreten; die folgenden Resultate sind aber natürlich nur im Interesse der Wahrheit wiedergegeben, ohne irgend eine polemische Absicht.

Die bei der vorliegenden Untersuchung benutzte Wage und Gewichte waren dieselben, die in der früheren Mitteilung beschrieben worden sind. Die Gewichte wurden kontrolliert und zwar mit einem ähnlichen Resultat, wie bereits im vorigen Jahre erhalten war. Alle Wägungen des Nickelbromids wurden auf den leeren Raum reduziert durch Addition von 0.114 mg pro Gramm des gefundenen Gewichtes. Das spez. Gewicht des Nickels (ca. 8.7) liegt dem des Messings (8.4) so nahe, daſs eine Korrektion des Nickels auf den leeren Raum weniger als ein Teil in 100000 Teilen beträgt; sie kann daher fortgelassen werden.

Versuche über die Reinheit des Materiales.

Die Reinigung des Nickelmateriales ist bereits ausführlich beschrieben worden.[1] Die meisten der weiterhin beschriebenen Untersuchungen wurden mit einem nach dem Mond'schen Verfahren und durch einige weitere Operationen gereinigten Nickels (Probe III[2]) ausgeführt; zwei Analysen dagegen wurden von einer etwas weniger reinen Probe (Nr. II[2]), die aus Handelsware dargestellt

[1] *Proc. Amer. Acad.* **33**, 102. *Z. anorg. Chem.* **16**, 173.
[2] *Proc. Amer. Acad.* **33**, 105. *Z. anorg. Chem.* **16**, 176.

war, gemacht. Da wir festgestellt hatten, daſs durch eine weiter fortgesetzte Behandlung das Verbindungsgewicht nicht beeinfluſs wurde, so waren augenscheinlich die Proben für unseren Zweck hinreichend rein.

Krüss und Schmidt benutzten bei ihrer Arbeit Glasgefäſse; es schien daher die Zeit wert zu sein, eine sorgfältige Beobachtung über die hierdurch verursachte Fehlerquelle anzustellen. Zu diesem Zwecke wurden mit groſser Sorgfalt zwei Proben von Nickel hergestellt, und zwar die eine vollständig in Platin, die andere dagegen in dem besten böhmischen Glas, das vorher sorgfältig mit Dampf behandelt war. Das erstere dieser Präparate, welches man für vollkommen rein ansehen konnte, hinterlieſs bei der Sublimation als Bromid in einem Bromstrome nur einen sehr geringen Rückstand von Kieselsäure. Die zweite, in Glasgefäſsen dargestellte Probe unterschied sich schon in ihrem Aussehen völlig von der ersteren; sie war nicht, wie diese, metallisch und kohärent, sondern schwarz und pulverig. Bei der Umwandlung von etwa 10 g dieses dunkelen Pulvers in Nickelbromid verblieb im Schiffchen ein prachtvoll irisierender, voluminöser Rückstand, der ungefähr 5 mg wog und hauptsächlich aus Kieselsäure bestand. Offenbar hatte diese Kieselsäure das Kohärentwerden oder „Sintern" des Metalles während seiner ursprünglichen Reduktion aus dem Oxyd verhindert und infolgedessen den pulverigen Zustand des unreinen Metalles verursacht — eine Thatsache, die insofern von Interesse ist, als sie die groſsen Änderungen in den Eigenschaften, die schon durch geringe Verunreinigungen hervorgerufen werden, erkennen läſst.

Diese beiden Versuche zeigen wieder deutlich, daſs Glas bei einer exakten Arbeit völlig unbrauchbar ist, und daſs auch das in Platingefäſsen dargestellte Material nur auſserordentlich schwer völlig von Kieselsäure zu befreien ist, wenn es nicht verflüchtigt wird.[1] Während aber unser reinstes Nickel mitunter Spuren von Kieselsäure enthielt, war das daraus dargestellte Bromid unzweifelhaft frei von dieser Verunreinigung, soweit dies möglich ist. Weitere Aufklärung über diese Frage wird in einer folgenden Arbeit über Kobalt enthalten sein.

Obgleich also eine mögliche Verunreinigung mit Kieselsäure auf diese Weise nicht zu befürchten wäre, so könnten doch andere Bestandteile des Glases oder Porzellans noch schädlicher wirken. Das

[1] Vergl. Stas' „Untersuchungen" (Aronstein) S. 269 und 279.

esamte bei unseren Analysen verwendete Material war bis auf die etzte Operation, bei der es in einem Porzellanrohr sublimiert rurde, ausnahmslos nur in Platingefäſsen behandelt worden. Es st natürlich nicht ausgeschlossen, daſs die Porzellanröhre durch das eiſse Gemisch von Bromwasserstoff, Brom- und Nickelbromiddampf ngegriffen wird; da aber auſser Natriumbromid nichts anderes mit em Nickelbromid sublimieren kann, und da das Äquivalent des ſatriumbromids fast dem des Nickelbromids gleich ist, so kann diese eringe Verunreinigung keinen beträchtlichen Einfluſs auf die Reıltate der im letzten Jahre veröffentlichten Arbeit hervorrufen. Nach nd nach hatte sich nun auch wirklich diese Einwirkung vollzogen, nd der Nachweis des Vorhandenseins oder Nichtvorhandenseins dieses 'ehlers war eine der Vorarbeiten der vorliegenden Untersuchung.

Nach der Fertigstellung der weiterhin mitgeteilten Arbeit hat 'rof. WINKLER durch einen liebenswürdigen persönlichen Brief, wie uch durch seinen jüngst erschienenen Artikel auf diese Fehlerquelle ufmerksam gemacht; und seine Einwendung ist, wie sich zeigen 'ird, sowohl begründet als auch beantwortet worden, bevor er arüber schrieb.

Die einfachste Methode, das Natriumbromid im Nickelbromid achzuweisen, ist unzweifelhaft die, das letztere zu reduzieren und ann das erstere mit Wasser aus dem schwammigen Metall zu xtrahieren. Feuchter Wasserstoff entfernt das Halogen aus den icht zu stabilen Verbindungen mit Nickel leicht bei einer nicht ber 300° liegenden Temperatur, bei welcher das Natriumbromid m wesentlichen noch nicht flüchtig ist. Verschiedene auf diese Veise angestellte Versuche zeigten, daſs all unser Nickelbromid m Mittel ungefähr $^1/_{10}$ $^0/_0$ Natriumbromid enthalten hatte. Die Einzelıeiten, die die Bestimmung dieser bedenklichen Verunreinigung bereffen, bilden einen wichtigen Punkt in der Analyse des Nickelalzes; sie werden unter dieser Überschrift weiterhin aufgeführt rerden. Das Vorhandensein eines unreduzierten Bromids war zuırst von Herrn BAXTER im Laufe seiner Arbeit über Kobaltbromid ›eobachtet worden und einige durch diese Beobachtung hervorgeufene, interessante Details werden in der Mitteilung über diesen Jegenstand enthalten sein. Die vorhandene Menge variierte mit ler bei der Sublimation angewendeten Temperatur, war sonst aber lberraschend konstant. Die gleichzeitige Sublimation der beiden Salze ist zweifellos der Destillation von organischen Körpern mit

Dampf analog, indem Natriumbromid bei der während der Sublimation angewendeten konstanten Temperatur von ungefähr 900° einen geringen konstanten Dampfdruck besitzt.

Nach der Ausführung einer Reihe von Reduktionen an Nickelbromid, welches durch Natriumbromid verunreinigt war, wurde schliefslich ein Versuch gemacht, das Nickelsalz im Zustande völliger Reinheit darzustellen. Wir erwarteten, dafs Platin von dem Gemisch von Bromdampf, Bromwasserstoff und Nickelbromiddampf, welches in der rotglühenden Röhre während der Sublimation vorhanden ist, angegriffen würde; Platin aber ist in derartigen Fällen das letzte Hilfsmittel. Um bei diesem kühnen Versuche möglichst wenig von dem kostbaren Metall zu opfern, wurde eine weite Porzellanröhre mit Platinfolie ausgefüttert[1] und in diese wurde das Schiffchen aus Platin, welches das in Bromid zu verwandelnde Nickel enthielt, hineingesetzt.

In 2 verschiedenen Proben von Nickelbromid, die auf diese Weise hergestellt waren, fand sich nur eine Spur von Natriumbromid, doch war leider soviel Platin in ihnen enthalten, dafs die Resultate wertlos waren; sie sind daher in den weiterhin folgenden Tabellen nicht aufgeführt. Nur ein kleiner Teil der Folie war angegriffen, während die sehr heifsen und die kühlen Stellen gleichmäfsig intakt blieben.

Nach diesen Versuchen gaben wir es auf, weitere Experimente zur Darstellung des völlig reinen Nickelbromids zu machen, und wir benutzten weiterhin für die Sublimationen wieder Porzellanröhren; denn Natrium ist eine Verunreinigung, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen weit leichter zur Wägung zu bringen ist als Platin. Die einzige Methode, um die ganze Schwierigkeit zu umgehen, wäre die Anwendung einer Nickelröhre für die Sublimation gewesen. Doch schien die Gewinnung und die weitere Verarbeitung einer gröfseren Menge dieses Metalles in vollkommen reinem Zustande so aufserordentlich mühevoll zu sein, dafs wir bisher zur Ausführung dieser Verbesserung keine Versuche unternommen haben.

Die Vorrichtung zur Darstellung und Reinigung der grofsen Wasserstoffmengen, die bei dieser Untersuchung notwendig waren, bildete sich allmählich von der einfachen, zuerst benutzten Form

---

[1] Diese Anordnung wurde von Prof. H. B. Hill vorgeschlagen. Vergl. auch Penfield, *Z. anorg. Chem.* (1894) 7, 22.

bis zu dem sorgfältig zusammengestellten Apparat, der im Detail in der Arbeit über das Kobalt beschrieben werden wird, aus.

Die Darstellung des Broms und der anderen Materialien ist bereits mit hinreichender Ausführlichkeit in anderen Mitteilungen[1] beschrieben worden, so dafs hierüber weiter keine Worte zu verlieren sind. Es ist fast überflüssig zu sagen, dafs bei diesen einfachen Operationen jede mögliche Fehlerquelle vermieden wurde, wodurch der Wert der weiteren schwierigeren Untersuchungen hätte in Frage gestellt werden können. — Der CYRUS M. WARREN-Stiftung für chemische Untersuchungen verdanken wir einige unserer kostbarsten Apparate.

Die Methode der Analyse.

Es wurden zunächst einige Versuche gemacht, das Nickel auf elektrolytischem Wege zu bestimmen, in der Hoffnung, dafs das Nickelbromid auf diesem einfachen und direkten Wege analysiert werden könnte. Um die Methode zu prüfen, wurden gewogene Mengen des reinsten, schwammförmigen Metalles aufgelöst und elektrolytisch wieder ausgefällt. Das schwammige Metall wurde dargestellt durch Kochen des reinsten, in Platin bereiteten ammoniakalischen Nitrats mit viel Wasser, Glühen und Reduzieren des Niederschlages mit reinem Ammoniak und Erhitzen des Metalls im Vakuum. Das Gewicht des elektrolytisch gefällten Nickels betrug stets mehr als das des angewandten Metalles; aus diesem Grunde wurde die elektrolytische Methode als unzureichend für die höchste Genauigkeit verlassen. Der Gewichtsüberschufs, der sogar beim Erhitzen des Metallhäutchens auf 120° vor dem Wägen bemerkbar war und der beim Trocknen bei 50° nach WINKLERS[2] Methode oft 2 Zehntel Prozent betrug, wurde dem Einschlufs von Mutterlauge zwischen Metallschicht und Schale und der wahrscheinlichen Gegenwart von im Nickel occludierten Wasserstoff[3] zugeschrieben. Da der ausgeschiedene Niederschlag ein schön metallisches, kohärentes Aussehen zeigte, so hätte man bessere Resultate erwarten sollen. Es ist möglich, dafs diese Beobachtungen dazu dienen können, die von WINKLER erhaltenen hohen Werte für die Atomgewichte von Nickel und Kobalt zu erklären, da dieser Chemiker die elektrolytische

[1] *Proc. Amer. Acad.* **23**, 106 ff. *Z. anorg. Chem.* **16**, 177.

[2] *Z. anorg. Chem.* (1893) **4**, 22.

[3] RAOULT, *Compt. rend.* **69**, 826; BÖTTGER, *Dingler's Polyt. Journ.* (1871) **201**, 80.

Methode anwendete. Andererseits war das von uns verwendete schwammförmige Metall reiner als das auf irgend eine andere Weise dargestellte, denn feste Verunreinigungen waren sorgfältigst ausgeschlossen worden und die Spuren gasförmiger Verunreinigungen wurden durch Auspumpen entfernt.

Diese vorläufigen Versuche zeigten, dafs die beste Methode zur Bestimmung des im Bromid enthaltenen Nickels die sein würde, das Nickelbromid im Wasserstoffstrom zu reduzieren, vorausgesetzt, dafs diese Reduktion ausgeführt werden konnte, ohne dafs ein Verlust an Bromid durch Verflüchtigung eintrat. Indem wir der durch die BAXTER'sche Arbeit über Kobalt gegebenen Direktive folgten, fanden wir, dafs feuchter Wasserstoff unserem Zwecke entsprach; denn die zur Reduktion notwendige Temperatur ist so niedrig, dafs sich aufserhalb des Schiffchens, welches ursprünglich das Bromid enthielt, keine Spur von Nickel fand, wenn ein schneller Gasstrom angewendet wurde.

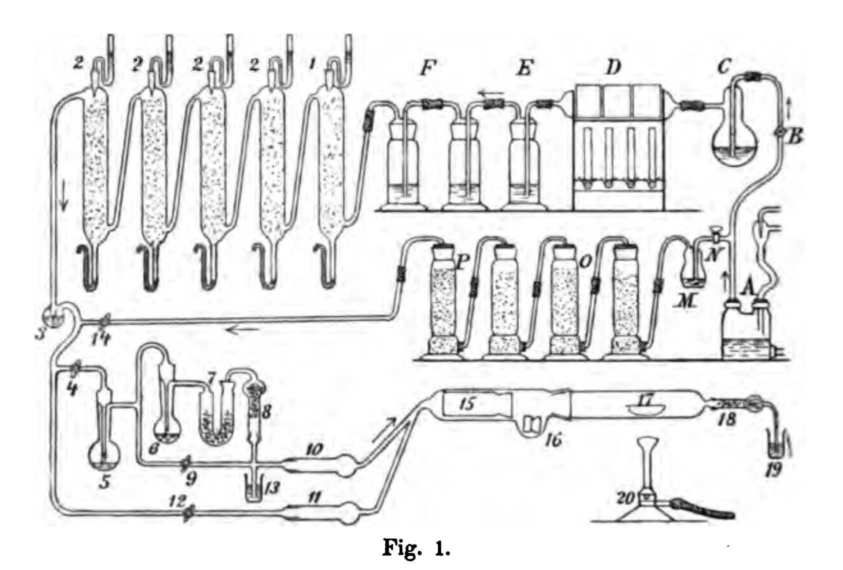


Fig. 1.

Apparat zum Erhitzen von Nickelbromid in einer beliebigen Gasmischung. Die Anwendung von Gummi wurde auf den ersten Teil des Apparates beschränkt, wo es nicht schaden konnte (*A B C D E F* und *A M N O P*).

Es liegt auf der Hand, dafs nach dem Gesetze der Massenwirkung bei Anwesenheit einer grofsen Menge Bromwasserstoff (der sich bei der Reduktion bildet) die angestrebte Reaktion zurückge-

drängt wird, wodurch dann wiederum die unerwünschte Sublimation erleichtert wird; aus diesem Grunde mufs ein grofser Überschufs von Wasserstoff vorhanden sein. Natürlicherweise wurde die zu diesen Versuchen dienende Hartglasröhre stets nach dem Versuche innen mit Salpetersäure behandelt und die Flüssigkeit wurde mit gröfster Sorgfalt auf Spuren von Nickel geprüft.

Das zu analysierende Nickelbromid war in einem Platinschiffchen enthalten und die Methode des Trocknens und Wägens war in jeder Beziehung dieselbe, wie die in einer früheren Mitteilung über diesen Gegenstand im Detail beschriebene Methode. Nach dem Wägen wurde das Schiffchen sorgfältig in eine Hartglasröhre hineingesetzt, in der das Bromid vorsichtig zu Metall reduziert wurde. Nach der Vollendung der Reduktion und dem Abkühlen des Apparates wurde Schiffchen mit Inhalt in das Wägegefäfs zurückgebracht, in dem es in einer Atmosphäre trockener Luft eingeschlossen war. Das Gewicht des Rückstandes wurde zunächst nach einer halben Stunde und dann nach Ablauf von mehreren Stunden bestimmt. Da das Schiffchen vor dem Einführen in das Wägeglas erkaltet war, so differierten zwei aufeinanderfolgende Wägungen niemals mehr voneinander, als in den Grenzen des Wägefehlers. Schwammförmiges Nickel oxydiert sich also nicht in trockener Luft.

Es ist natürlich sehr wichtig, nachzuweisen, ob das auf diese Weise dargestellte Material wägbare Mengen von okkludiertem Wasserstoff enthält oder nicht. Nach den Versuchen von Neumann und Streintz,[1] die mit reduzierten Metallen arbeiteten, waren in jedem Gramm schwammförmigen Nickels 2 ccm Gas okkludiert. Diese Menge würde das beobachtete Atomgewicht allerdings nur um etwa $^1/_{40}$ % ändern; da wir jedoch eine gröfsere Genauigkeit anstrebten, so mufste auch hier eine sorgfältige Untersuchung der Verhältnisse stattfinden.

Zunächst wurde sorgfältig gewogenes Nickel, das einer der aufgegeführten Analyse entstammte, im Sprengel'schen Vakuum auf etwa 550° erhitzt. Eine höhere Temperatur konnte nicht angewendet werden, da sonst Verluste an Natriumbromid zu befürchten waren. Während des Erhitzens — welches mit verschiedenen Proben wiederholt wurde — fand kein merkbarer Gewichtsverlust statt und auch eine Entwickelung von Gas war nicht bemerkbar; infolgedessen waren wir wohl berechtigt, anzunehmen, dafs von dem bei unseren

---

[1] *Monatsh. Chem.* (1891) 12, 642. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1872.

Versuchen benutzten Metall kein Wasserstoff okkludiert war. Um dies ganz sicher nachzuweisen wurde $^1/_2$ g schwammförmiges Nickel, das aus Bromid reduziert und im Wasserstoffstrom erkaltet war, durch Erhitzen in einem trockenen Luftstrom oxydiert; der letztere mufste dann eine Schicht von rotglühendem Kupferoxyd und ein sorgfältig gewogenes Rohr mit Phosphorpentoxyd passieren. Da das Gewicht der Absorptionsröhre nicht zunahm, so konnte sich auch während der Verbrennung kein Wasser gebildet haben und infolgedessen konnte auch occludierter Wasserstoff nicht vorhanden gewesen sein.

Als 4 g Nickel, die durch Reduktion des Oxyds dargestellt waren, in derselben Weise behandelt wurden, bildeten sich 3 mg Wasser, d. i. die Hälfte der von NEUMANN und STREINTZ gefundenen Menge. Diese Übereinstimmung reicht aus, um zu zeigen, dafs diese Beobachter sich nicht im Irrtum befanden, und dafs die Aufnahmefähigkeit des Nickels durch Nebenumstände aufserordentlich beeinflufst wird.

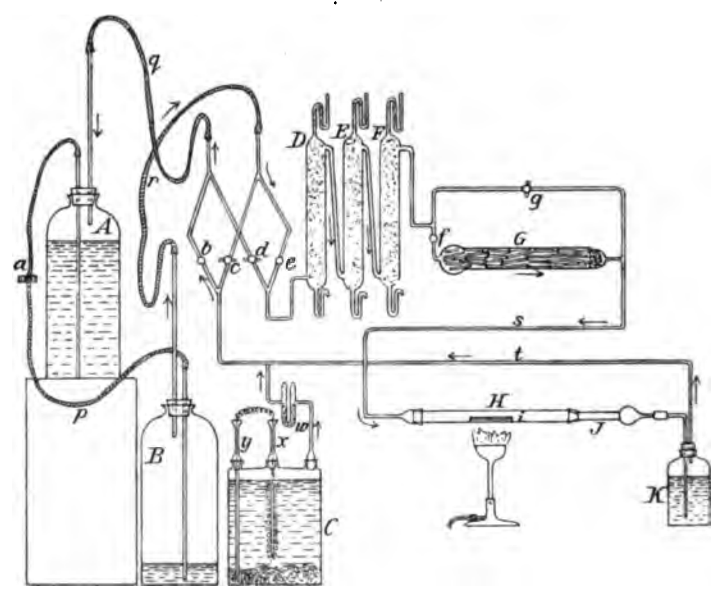


Fig. 2.

Apparat zum Reduzieren des Bromids.

Ist nun die Gegenwart von Natriumbromid, die in anderer Hinsicht so nachteilig ist, in diesem Falle des Agens, welches die

Okklusion verhindert, oder wird durch die Flüchtigkeit des Nickelbromids das Metall in einer mehr kohärenten Form abgeschieden, als bei der Reduktion aus Oxyd? Eine experimentelle Beantwortung dieser Frage würde recht interessant sein, doch genügt es für den vorliegenden Zweck, in der oben geschilderten Weise den Nachweis zu erbringen, dafs das Nickel bei der beschriebenen Behandlung, die in den folgenden Bestimmungen angewendet wurde, eine merkliche Menge von Wasserstoff nicht okkludiert und dafs es sich an trockener Luft nicht oxydiert. Eine Bestätigung hierüber ist in der folgenden Arbeit über Kobalt enthalten.

Bevor es möglich war, die auf die geschilderte Weise erhaltenen Daten zur Berechnung des zu bestimmenden Atomgewichtes zu benutzen, mufste zunächst natürlich das Gewicht des das schwammförmige Metall verunreinigenden Natriumbromids festgestellt werden. Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand verschiedentlich in einer Platinschale mit reinem Wasser digeriert und das in den Filtraten enthaltene Brom als Silberbromid gefällt und gewogen. Da das schwammförmige Metall (nach der Behandlung mit sehr verdünnter Salpetersäure in einer Platinschale) kein Brom mehr enthielt, so konnte man sicher sein, dafs alle löslichen Verunreinigungen durch das Wasser ausgelaugt waren. Dieses Verfahren wurde bei jeder Analyse wiederholt, und das Resultat war stets dasselbe. Aus dem Gewicht des so erhaltenen Silberbromids wurde die Menge des vorhandenen Natriumbromids berechnet; durch Abziehen dieses Gewichtes von dem Gewicht des angewandten Nickelbromids und von dem erhaltenen Metall erhielt man dann die richtigen Daten für die Berechnung des Atomgewichtes.

Um nun nachzuweisen, dafs diese Korrektion der Resultate wirklich genau ist, mufs zunächst gezeigt werden, dafs in dem Nickel kein unlöslicher Stoff als Verunreinigung zurückbleibt, und ferner, dafs aufser dem Natriumbromid durch Wasser keine andere Verunreinigung aus dem Nickel herausgelöst wird.

Der erste Punkt ist zum Teil schon erledigt, indem wir nachgewiesen haben, dafs Kieselsäure wenigstens nicht vorhanden war.[1] Da Kieselsäure die einzige nicht flüchtige und lösliche Säure war, die hätte vorhanden sein können, und da alles Brom durch das Wasser entfernt war, so hätten irgendwelche Verunreinigungen nur aus anderen Metallen, deren Bromide durch Wasserstoff gleichfalls

[1] Vergl. S. 354.

reduzierbar waren, bestehen können. Diese jedoch hätten, selbst wenn sie in ganz minimalen Spuren vorhanden gewesen wären, einen merklichen Fehler beim Atomgewicht nur dann ausüben können, wenn ihr Äquivalent von dem des Nickels sehr abweichend wäre. Infolgedessen ist die Möglichkeit eines Fehlers nicht sehr grofs. Schliefslich wurde schon festgestellt, dafs wägbare Mengen von Wasserstoff niemals in dem Metall aufgefunden wurden, und wir sind infolgedessen zu der Annahme berechtigt, dafs das ausgewaschene schwammförmige Nickel ein einwandfreies Material für die Berechnung des in Frage stehenden Atomgewichtes ist.

Die Frage nach der Reinheit des in den Waschwässern enthaltenen Natriumbromids läfst sich weniger leicht beantworten. Nur eine sorgfältige qualitative und quantitative Analyse der Flüssigkeiten konnte diesen Punkt entscheiden, und eine sorgfältige Prüfung war bei diesen aufserordentlich geringen Materialmengen sehr schwierig. Um diese langwierigen Untersuchungen kurz abzuthun, sei nur bemerkt, dafs sich in den Waschwässern nichts als Natrium, Brom, Nickel und bei einigen früheren Analysen Spuren von Schwefelsäure fanden. Diese letztere Verunreinigung kann während des Verdampfens der Flüssigkeit aus der Luft aufgenommen sein, möglicherweise entstammt sie auch den zur Trocknung von Stickstoff und Luft benutzten Türmen. Bei den späteren Analysen wurde in diesen Türmen keine Schwefelsäure benutzt, und sie fand sich dann auch nicht im Nickelbromid. Da ihre Menge in jedem Falle sehr gering war, so waren wir wohl berechtigt, sie zu vernachlässigen, wie man in der Mathematik unendlich kleine Gröfsen zweiter Ordnung vernachlässigt.

Andererseits waren in dem Waschwasser deutlich wägbare Nickelmengen vorhanden, die nicht vernachlässigt werden durften. Dafs hier Nickel und nicht etwa ein neues Metall vorlag, war sicher, denn es gab ein schwarzes Sulfid, ein grünes Sulfat, zeigte mit Kaliumthiokarbonat die charakteristische Orangefärbung und erzeugte eine schön rosa Flammenfärbung, die, wie wir gefunden haben, für Nickelhaloïde charakteristisch ist. Da die Nickelsalze weit leichter reduziert werden, als die Kobaltverbindungen (vgl. die folgende Arbeit), so ist es schwieriger, eine zufriedenstellende Flammenprobe in dem ersteren als in dem letzteren Falle zu erhalten. Nur wenn beide Salze und Gas trocken sind und wenn die Verdampfung in der inneren Flamme erfolgt, sind gute Resultate zu erzielen. Wir haben keine Angaben über diese Flammenreaktion des Nickels

in der chemischen Litteratur[1] gefunden, und wir müssen daher annehmen, daſs sie sowohl KRÜSS als WINKLER zur Zeit ihrer Kontroverse[2] unbekannt war.

Es erhebt sich nun die Frage: woher kam dies Nickel? War es als Nickelbromid im Inneren der Natriumbromidkrystalle eingeschlossen, und so vor der Reduktion geschützt, oder wurde es als Hydroxyd aus dem schwammförmigen Metall herausgelöst? Die groſse Menge des vorhandenen Nickels scheint der ersteren Möglichkeit nicht zu entsprechen; die zweite wurde von Winkler entschieden verneint und auch von KRÜSS nach einigem Zögern entschieden verworfen. Da das Äquivalent des Nickelbromids dem des Natriumbromids sehr nahe kommt (109.3 : 103) und da die Verunreinigung aus der vorhandenen Menge des Broms gefunden wurde, so hat diese Frage hier keine unmittelbare Bedeutung; nichtsdestoweniger ist es immerhin interessant, eine derartige Streitfrage endgültig zu lösen.

WINKLERS Versuche wurden mit kohärentem, auf der Innenseite einer Platinschale niedergeschlagenem Metall ausgeführt, während KRÜSS seine Versuche mit schwammförmigem Metall in Porzellangefäſsen anstellte. Der erstere fand keine Spur irgend einer Substanz in dem Wasser, mit welchem das Nickel digeriert war, während der letztere einen beträchtlichen Rückstand (der wohl zum gröſsten Teil dem Porzellan entstammte) konstatieren konnte, den er ohne weiteres der Anwesenheit eines unbekannten Elementes zuschrieb. Es ist nicht unmöglich, daſs trotz der bekannten Beständigkeit der glatten, glänzenden Oberfläche eines mit Nickel plattierten Objektes das schwammförmige, durch Wasserstoff reduzierte Metall leicht oxydiert und aufgelöst werden kann.[3] Der in dieser Be-

---

[1] Vergl. VOGEL, „Spektralanalyse irdischer Stoffe" S. 246, 262, sowie „Literature of the Spectroscope", Smithson Inst. (1888) S. 299.

[2] KRÜSS und SCHMIDT, *Z. anorg. Chem.* (1882) 2, 249. WINKLER, ebenda 4, 17. — KRÜSS beobachtete das Auftreten einer schwach rosa Flammenfärbung beim Erhitzen seines Nickels im Rohrtiegel im Wasserstoff; zugleich fand ein Gewichtsverlust statt. Wenn der Wasserstoff trocken war, und besonders, wenn er, wie das oft der Fall ist, Spuren von HCl enthielt, so können geringe Nickelchloridmengen sublimiert sein und die beschriebene Erscheinung veranlaſst haben. KRÜSS schrieb die Färbung dem „Gnomium" und WINKLER dem Kalium zu. Die Frage ist weiterer Beachtung wert.

[3] Es ist eine eigentümliche Erfahrung aus dem Haushalt, daſs nickelplattierte Kaltwasserhähne gewöhnlich weniger glänzend als die Warmwasserhähne sind; dieser Unterschied kann der langsamen Einwirkung des kondensierten

ziehung bestehende Unterschied zwischen poliertem Eisen und dem durch Wasserstoff reduzierten Metall ist wohl bekannt. Aus diesem Grunde beweisen WINKLER's Versuche nichts über das Verhalten des fein verteilten Metalles.

Die Stellung des Nickels auf der positiven Seite des Wasserstoffs in der elektrochemischen Reihe lassen erwarten, dafs es sich — wenn auch in schwächerem Grade — wie Zink und Eisen verhält.[1]

Um diese Frage, soweit sie die vorliegende Arbeit betrifft, zu lösen, sollte durch Versuche festgestellt werden: erstens, ob das reinste Wasser eine Einwirkung auf das reinste Nickel ausübt, und zweitens, ob das so gebildete Hydroxyd in Wasser schwach löslich ist. Zur Entscheidung des ersten Punktes wurde sehr reines reduziertes Nickel tüchtig mit Wasser gewaschen und dann einige zeitlang bei 20° mit immer erneuten Portionen soeben gereinigten Wassers digeriert. In jedem Falle konnte im Filtrat Nickel nachgewiesen werden, sowohl durch Kaliumthiokarbonat, als auch durch Verdampfen zur Trockne. Verschiedene Wiederholungen des Versuches mit anderen Metallproben gaben stets das gleiche Resultat. Es ist wohl möglich, dafs eine galvanische Einwirkung die Oxydation beschleunigt, denn das Nickel befand sich natürlicherweise in einer Platinschale. Da die von WINKLER benutzte Platinschale mit Nickel überzogen war, so wurde in diesem Falle das Platin vom Wasser nicht berührt, und so war diese Ursache der beschleunigten Oxydation nicht vorhanden; schon der Unterschied zwischen der blanken Oberfläche und dem feinverteilten Zustande des Metalles ist durchaus hinreichend, um die Differenz in der Geschwindigkeit der Reaktion zu erklären.

Es mufs daran erinnert werden, dafs KRÜSS bei einem seiner Versuche das Nickel ein Jahr lang auf dem Dampfbade mit Wasser digerierte und dabei einen weifsen Rückstand erhielt, der die hauptsächlichste Basis seiner angeführten Entdeckung bildet. Unsere

Wassers auch auf poliertes Nickel zugeschrieben werden. Die gröfsere Neigung des Kobalts zum Rosten läfst sich vielleicht darauf zurückführen, dafs das Hydroxyd desselben unmittelbar nach der Lösung in eine höhere Oxydationsstufe übergeführt wird, wodurch für eine weitere Auflösung und infolgedessen für die Bildung von Hydroxyd Gelegenheit gegeben ist. Beim Nickel schützt eine dünne, beständige Haut von $Ni(OH)_2$ das Metall, obwohl dessen Löslichkeit vielleicht nicht geringer ist als die des $Co(OH)_2$.

[1] Vergl. die Arbeit „Autoxydation" von R. IHLE (*Zeitschr. phys. Chem.* [1897] 22, 114).

Arbeit zeigt, dafs dieser Rückstand nicht nur aufgelöstes Porzellan, sondern auch eine hinreichende Menge Nickel enthalten haben mufs, um ein schwarzes Sulfid zu geben, sowie die schwach grüne Farbe und das elektrolysierte Metall, welche KRÜSS soweit auf Irrwege führten.

Da in dem Wasser Säuren nicht vorhanden waren, so ist es klar, dafs das Nickel sich in Form von Hydroxyd aufgelöst hat. Bei keinem unserer Versuche mit dem reinsten Metall zeigte die Lösung alkalische Reaktion gegen Phenolphtaleïn; es waren also keine Hydroxylionen vorhanden, und das Hydroxyd mufste sich in kolloïdaler Form in Lösung befinden. Die alkalische Reaktion, die KRÜSS und WINKLER einigemale beobachteten, mufs daher Verunreinigungen zugeschrieben werden, wie auch schon WINKLER richtig vermutete. Es finden sich sicher Spuren von Alkali in einem Nickeloxyd, welches in Glasgefäfsen gefällt ist, auch dann, wenn Quecksilberoxyd als Fällungsmittel benutzt wurde.

Nickelhydroxyd, welches durch Alkali gefällt und sorgfältig ausgewaschen ist, besitzt mindestens eine ebenso grofse Löslichkeit, wie das durch langsame Oxydation des Nickels gebildete Hydroxyd. Bei der Elektrolyse gaben 15 ccm einer derartigen kalten Lösung 0.00062 gr Nickel, während in einer anderen gleichgrofsen Portion 0.00057 gr oder etwa 0.04 gr im Liter enthalten waren. Da das Nickel in kolloïdaler Form in Lösung geht, so ist die Grenze nicht zu bestimmen; es wurde daher kein weiterer sorgfältiger Versuch gemacht, die genaue Menge festzulegen. Es ist wohl bekannt, dafs andere in der Lösung vorhandene Salze diese Art von Löslichkeit stark herabdrücken; doch würde die in dem vorliegenden Falle vorhandene Menge Natriumbromid nicht hinreichen, um irgend einen merklichen Effekt hervorzubringen. Zweifellos ist die Thatsache, dafs das Nickelhydroxyd als Kolloïd und in nicht bestimmter Menge in Lösung geht, der Grund dafür, dafs die Angaben der verschiedenen Autoritäten und Handbücher nicht mit einander übereinstimmen.[1]

---

[1] FINKENER (*Handbuch d. anal. Chemie* von ROSE (6. Aufl.) von FINKENER, **2**, 136; BUSSE (*Zeitschr. anal. Chem.* **17**, 60); FRESENIUS (*Quant. Anal.* [1877 bis 1887] 2, 393, 823); ROSCOE und SCHOLEMMER (*A Treatise on Chemistry* [II. Teil] **2**, 149); WINKLER (l. c.); KRÜSS (l. c.) u. s. w. Die Temperatur beeinflufst diese Art von Löslichkeit stark, da durch die Wärme das aufgelöste Material wieder koaguliert wird.

Diese Löslichkeit des Nickelhydrats ist die Ursache dafür, dafs das Natriumbromid als Silberbromid bestimmt wurde, anstatt einfach das vom Nickel abgegossene Waschwasser einzudampfen und dann den Rückstand zu wägen. Dafs dies Verfahren notwendig war, geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Nr. d. Analyse	Gewicht des Nickels	Gewicht des mit Wasser extrahierten und bei 105° getrock. Rückstandes	Gewicht des AgBr	Gew. d. NaBr aus AgBr berechnet	Nicht in Rechnung gezogenes Gewicht
	g	g	g	g	g
6	0.805	0.00330	0.00410	0.00225	0.00105
7	1.468	0.00895	0.01398	0.00767	0.00128
8	0.607	0.00400	0.00568	0.00311	0.00089

Um nachzuweisen, dafs dieser grofse Prozentsatz des nichtbestimmten Rückstandes der Hauptsache nach aus Nickeloxydhydrat bestand, wurden noch zwei weitere Bestimmungen mit neuem Material ausgeführt. Da für die Berechnung des Atomgewichtes hinreichende Daten vorhanden waren, und da die Zeit drängte, so wurde das angewandte Nickelbromid nicht gewogen. In diesen Analysen wurde gleichfalls das als Hydroxyd gelöste Nickel gewogen.

Gew. des bei 105° getr. Rückstandes	Gefund. AgBr	Elektrol. gefälltes Ni	Berechn. NaBr	Berechn. $Ni(OH)_2$	Berechn. Gesamtgewicht des Rückstandes	Nicht in Rechnung gezogenes Gewicht
g	g	g	g	g	g	g
0.00925	0.01405	0.00092	0.00770	0.00146	0.00916	0.00009
0.00480	0.00630	0.00084	0.00345	0.00133	0.00478	0.00002

Aufser diesem quantitativen Nachweise, dafs der Rückstand nur aus Natriumbromid und Nickelhydroxyd bestand, zeigten auch noch verschiedene qualitative Analysen die Abwesenheit von Kalk, Thonerde, Kieselsäure und sogar von Kali in der von dem reduzierten Nickel abgegossenen Lösung. Wie bereits erwähnt, wurden Spuren von Schwefelsäure nur bei den ersten Proben gefunden.

Im Lichte all dieser Resultate bleibt kein Zweifel, dafs die an den direkt gravimetrisch erhaltenen Resultaten angebrachten Korrektionen ihre Berechtigung haben. Es ist klar, dafs das Gewicht des Natriumbromids sowohl von dem Nickelbromid als auch von dem aus diesem durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltenen Metall ab-

gezogen werden mufs, denn das Salz war in beiden Körpern vorhanden. Andererseits war das Nickelhydroxyd einfach zu vernachlässigen, denn dieser Körper bildete sich erst nach der letzten Wägung. Die zur Reduktion angewendete Temperatur war so niedrig, dafs sich Natriumbromid nicht verflüchtigte; wenigstens konnte es nicht in den kälteren Teilen der Reduktionsröhre aufgefunden werden.

Die Analysen 5 und 6 wurden an einem Nickelbromid ausgeführt von dem in der früheren Mitteilung als „II“ bezeichneten Reinheitsgrad; die sämtlichen anderen Versuche wurden mit Material Nr. III ausgeführt, welches nach der Kohlenoxydmethode gewonnen war. Die Überschriften der einzelnen Kolumnen geben die Bedeutung der darunter angeführten Zahlen mit hinreichender Klarheit.

Atomgewicht des Nickels.

Vierte Reihe. — O = 16. — Verhältnis von $NiBr_2$: Ni.

Nr. der Analyse	Material	Gewicht des Nickelbromids im Vakuum g	Gewicht des Nickels im Vakuum g	Gewicht des abzuziehenden Natriumbromids[1] g	Korr. Gewicht des Nickelbromids g	Korr. Gewicht des Nickels g	Atomgewicht des Nickels g
1	III.	2.83610	0.76366	0.00285	2.83325	0.76081	58.705
2	III.	3.21908	0.86641	0.00283	3.21625	0.86358	58.696
3	III.	2.31578	0.62431	0.00337	2.31241	0.62094	58.703
4	III.	2.88330	0.77707	0.00377	2.87953	0.77330	58.710
5	II.	2.29843	0.61872	0.00193	2.29650	0.61679	58.719
6	II.	2.99118	0.80497	0.00225	2.98893	0.80272	58.714
7	III.	5.52058	1.48823	0.00767	5.51291	1.48056	58.716
8	IIIa.	2.25280	0.60726	0.00311	2.24969	0.60415	58.710
						Mittel:	58.709

Von diesen Resultaten ist das niedrigste 58.696, während das höchste 58.719 ist. Die Abweichung vom Mittel beträgt ± 0.012. Addiert man die sämtlichen Bestimmungen, so gaben 24.31725 g Nickelbromid 6.52286 g reines ausgewaschenes Nickel und 0.02778 g Natriumbromid (aus 0.0507 g Silberbromid). Diese beiden Gewichte in Verbindung mit der im vorigen Jahre bestimmten Brommenge geben eine vollkommene Analyse des Nickelbromids. Es mufs daran

[1] Die Gewichte des Bromsilbers, aus denen das Natriumbromid berechnet wurde, waren 0.00520, 0.00516, 0.00615, 0.00687 und 0.00352 g in Nr. 1, 2, 3, 4 und 5. Die Zahlen für die Analysen Nr. 6, 7 u. 8 sind auf S. 366 angegeben.

erinnert werden, dafs 15.51556 g der Haloïdverbindung, nach zwei verschiedenen Methoden 11.34985 und 11.34979 g Brom ergaben.

Vollständige Analyse von Nickelbromid.

Nickel		=	26.824 %
Gesamtbrom = 73.151 % =	An Nickel gebundenes Brom	=	73.062 „
Gesamtverunreinigung = 0.114 % =	Brom, gefunden in der Verunreinigung	=	0.089 „
	Natrium	=	0.025 „
	Summa	=	100.000 % [1]

Es ist bereits auseinandergesetzt worden, dafs diese Verunreinigung von $^1/_{40}$ % Natrium keinen Fehler in der im letzten Jahre publizierten Arbeit ausmachen würde, wenn das „Äquivalent" des Natriums dem des Nickels gleich wäre. Da es jedoch etwas zu niedrig ist, so wurde damals etwas zu viel Silberbromid erhalten, und das Atomgewicht des Nickels erscheint daher kleiner, als es in Wirklichkeit ist. Nimmt man an, dafs der Fehler in der früheren Arbeit ebenso grofs war wie in der jetzigen, so mufs zur Korrektion 0.015 g zu dem angegebenen Atomgewicht addiert werden. Die Resultate der vier Reihen, die das ganze Ergebnis der vorliegenden Untersuchung darstellen, sind die folgenden. Die Werte *e* und *f* wurden aus den früher erhaltenen Verhältnissen umgerechnet. Sie sind hier wieder aufgeführt, weil in ihnen das Nickelbromid als Konstante und nicht als Basis der Berechnung verwendet ist.

		Atomgewicht von Nickel O = 16.000.
(*a*)	Vorläufige Bestimmung: $2AgBr : NiBr_2$	[58.695]
(*b*)	$2AgBr : NiBr_2$	58.703
(*c*)	$2Ag : NiBr_2$	58.704
(*d*)	$(NiBr_2 - Ni) : Ni$	58.709
[(*e*)]	$2AgBr : Ni$	58.706
[(*f*)]	$2Ag : Ni$	58.707
		58.706

[1] Wie bereits bemerkt, enthielten einige der früheren Bestimmungen Schwefelsäure. Da diese beim Mittelwert nicht in Rechnung gezogen ist, so ist die gegebene Summe etwas zu niedrig und täuscht vielleicht durch ihre scheinbare grofse Genauigkeit. Die Fehlerquelle wurde, sobald sie bemerkt war, eliminiert; wir hatten deshalb kein Mittel, die genaue Menge der Schwefelsäure zu bestimmen; sie war jedoch in jedem Falle so gering, dafs sie nur einen zu vernachlässigenden Einflufs auf das Resultat ausüben konnte. Aus einigen Versuchen des Herrn Baxter ergiebt sich mit Sicherheit, dafs dieser Fehler in den schlimmsten Fällen 0.005 % nicht überstiegen haben kann, im Mittel aber viel geringer war.

Wenn irgend ein Beweis für die Wahrscheinlichkeit nötig ist, dafs dieser mittlere Wert mit ziemlicher Annäherung das wahre Atomgewicht des Nickels darstellt, so mag dieser in der folgenden Übersicht über die älteren Arbeiten gefunden werden. Diese Übersicht ist hinter unsere eigenen Untersuchungen gestellt, damit die älteren Methoden im Lichte der letzteren betrachtet werden können.

Kurze kritische Zusammenstellung der früheren Arbeiten.

Das Atomgewicht von Nickel und Kobalt sind beide Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen, nachdem das Problem zuerst von ROTHOFF im Jahre 1818 in Angriff genommen war. Diese Untersuchungen haben nicht nur zu sehr von einander abweichenden Resultaten geführt, sondern sie haben auch zu einigen interessanten und wichtigen Kontroversen Veranlassung gegeben. Eine chronologische Liste der Arbeiten ist in unseren früheren Mitteilungen[1] enthalten; sie braucht hier nicht wiederholt zu werden. Für die Zwecke einer Kritik ist es besser, die Untersuchungen nach den angewendeten Methoden zu ordnen.

Die direkteste Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Nickels ist offenbar die Reduktion des Nickeloxyds; denn auf diese Weise ist sogleich das Verhältnis zwischen Nickel und Sauerstoff — die gewöhnliche Grundlage der Atomgewichte — festgestellt. RUSSELL, ZIMMERMANN, MOND, LANGER und QUINCKE, SCHÜTZENBERGER und KRÜSS und SCHMIDT[2] benutzten diese Methode mit mehr oder weniger Erfolg. Von diesen 5 Untersuchungen wurde die 3. sehr eilig ausgeführt, nur um nachzuweisen, dafs als Nickelkarbonyl verflüchtigtes Nickel im wesentlichen dem gewöhnlichen Material ähnlich ist; die 4. Arbeit enthielt nur zwei Bestimmungen, die mit einem Oxyd angestellt waren, welches zweifellos Spuren von Sulfat enthielt; die letzte Arbeit endlich war unzweifelhaft — aus den bereits angeführten Gründen — mit Fehlern behaftet. Wir können daher hier, wo es sich um exakte Kriterien handelt, diese 3 Arbeiten beiseite lassen und nur die sorgfältigeren Untersuchungen von RUSSELL und ZIMMERMANN berücksichtigen.

---

[1] *Proc. Amer. Acad.* **33**, 97, 115. *Z. anorg. Chem.* **16**, 167, 362.

[2]

	Resultat:
1863 RUSSELL (*Journ. Chem. Soc.* [2] **1**, 51) .	Ni = 58.743
1886 ZIMMERMANN (*Lieb. Ann.* **232**, 324) . . .	Ni = 58.694
1890 MOND etc. (*Journ. Chem. Soc.* **57**, 753) .	Ni = 58.580
1892 SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **114**, 1149)	Ni = 58.515
1892 KRÜSS und SCHMIDT (*Z. anorg. Chem.* **2**, 235)	Ni = 57.5 bis 64 (!).

RUSSELL zeigte, dafs, wenn die höheren Oxyde von Nickel und Kobalt in einer Atmosphäre, die nicht auf sie einwirkt, erhitzt werden, Sauerstoff entweicht und die Monoxyde zurückbleiben. Sein Material befand sich in einem **ROSE**-Tiegel von Platin; nach dem Erhitzen der Oxyde im Kohlensäurestrom wurden sie durch Wasserstoff reduziert. Sein Nickeloxydul war von allen fremden Beimengungen sorgfältig befreit, nur nicht von den unangenehmen Verunreinigungen, die aus den Glasgefäfsen stammten und zu deren Entfernungen keine Mafsregeln getroffen waren.

Ein sorgfältiges Studium dieser Arbeit zeigt, dafs dies die bedenklichste Ursache für einen schliefslichen Fehler des Resultates war, dafs sie jedoch wahrscheinlich zum Teil kompensiert wurde durch das in dem Oxyd okkludierte Gas; wir haben daher guten Grund anzunehmen, dafs das Resultat etwas — wenn auch nicht beträchtlich — zu hoch ist.

ZIMMERMANN arbeitete nach derselben Methode wie **RUSSELL**. Aus 10 aufserordentlich gut übereinstimmenden Analysen berechnete er den Wert 58.694[1] für das Atomgewicht des Nickels, der nur wenig niedriger als **RUSSELLS** Wert (58.743) ist. Die betreffende Arbeit wurde mit grofser Sorgfalt ausgeführt und es wurde darauf hingearbeitet, die Okklusion alkalischer Verunreinigungen zu vermeiden, indem das Nickelhydroxyd schliefslich mit reinem Quecksilberoxyd gefällt wurde, wodurch Alkali als Fällungsmittel vermieden wurde. Diese Verbesserung verminderte auch die Gefahr, dafs der zweite bei **RUSSELL** auftretende Hauptfehler sich stark bemerkbar machte; gleichzeitig aber wurde eine andere Fehlerquelle eingeführt, die einen Fehler in der entgegengesetzen Richtung bewirken konnte: nämlich die Möglichkeit eines Einschlusses von Quecksilber; es ist daher nicht überraschend, dafs hier das Resultat etwas zu niedrig ausgefallen ist. Eine vorurteilsfreie Kritik mufs **ZIMMERMANNS** Arbeit als die beste unter den älteren Untersuchungen bezeichnen, und es ist für uns daher erfreulich, konstatieren zu können, dafs **ZIMMERMANNS** Resultate nur $^1/_{[illegible]}$ % von den unseren abweichen. Die Ursache, dafs diese Methode beim Nickel weit bessere Resultate giebt als beim Kobalt, ist offenbar darin zu suchen, dafs das Kobaltoxydul so aufserordentlich leicht in eine höhere Oxydationstufe übergeht.

[1] **KRÜSS** und **ALIBEGOFF**, die die Resultate nach **ZIMMERMANN**'s Tode publizierten, unterliefsen die Reduktion auf den leeren Raum. Diese Korrektur ist noch angebracht.

Es ist möglich, dafs sowohl RUSSELL's als auch ZIMMERMANN's Arbeit noch mit einem kleinen Fehler behaftet sind, der auf das im Nickel okkludierte Wasserstoffgas zurückzuführen ist; jedenfalls ist es jetzt unmöglich, den dadurch bedingten Fehler abzuschätzen, da der betreffende Vorgang sehr unregelmäfsig verläuft.

Es ist vorteilhaft, fünf weitere Untersuchungen, die in den Jahren 1857—1871 erschienen, abermals zusammenzufassen.[1] Bei unserer jetzigen Kenntnis über die mögliche Genauigkeit quantitativer Arbeiten können diese Untersuchungen mit wenigen Worten erledigt werden. MARIGNAC zeigte, dafs SCHNEIDERS Oxalat Verunreinigungen enthielt, und SCHNEIDER wies nach, dafs MARIGNAC's Chlorid kaum gleichzeitig wasserfrei und frei von Oxyd sein konnte. Unsere eigenen Erfahrungen bestätigen diese beiden Einwände.

Da DUMAS das Chlor nicht mit Genauigkeit bestimmt, so fallen seine Chloridanalysen natürlich ohne weiteres aus, selbst wenn man annehmen sollte, dafs das Chlorid an sich rein war. SOMMARUGA fällte aus Kaliumnickelsulfat die Schwefelsäure mit $BaCl_2$, eine Methode, die jetzt nur noch für rohe Untersuchungen als hinreichend genau angesehen werden kann.

LEES Arbeit war aufserordentlich genau in anbetracht der geringen, von ihm benutzten Materialmengen; aber diese Quantitäten waren so mikroskopisch und seine Verbindungen so kompliziert, dafs man nicht hätte erwarten dürfen, ohne eine gänzliche Abänderung seiner Methode seinen Fehler von 1 % zu verringern.

Zu derselben Zeit erschien eine andere Arbeit von RUSSELL, die ebenso sorgfältig ausgearbeitet war, wie die frühere Untersuchung, die aber nach einer weniger guten Methode ausgeführt war. Es wurde der Wasserstoff gemessen, der bei der Einwirkung von Nickel auf Chlorwasserstoffsäure sich bildet. Es kommen viele Unsicherheiten zusammen, welche diese Methode ziemlich wertlos machen, so dafs dem Resultat (58.77?) nicht viel Gewicht beizulegen ist.

Drei Chemiker, MARIGNAC, BAUDIGNY und SCHÜTZENBERGER,[2]

[1]

	Ni =
1857 SCHNEIDER (*Pogg. Ann.* **101**, 387; **107**, 616) .	58.07.
1858 MARIGNAC (*Arch. Sc. Nat.* [*nouv. sér.*] **1**, 375 .	58.90.
1860 DUMAS (*Lieb. Ann.* **113**, 25)	59.02.
1866 SOMMARUGA (*Sitzungsber. Wien. Akad.* **54** [2], 50	58.03.
1871 LEE (*Amer. Journ. Sc.* [3] **2**, 44)	58.01.

[2]

		Gröfste Diff. v. Mittel
1858 MARIGNAC (*Arch. Sc. Nat.* (*nouv. sér.*) **1**, 374	Ni = 58.70	±0.15.
1883 BAUBIGNY (*Compt. rend.* **97**, 951	Ni = 58.73	±0.002.
1892 SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **114**, 1149) .	Ni = 58.65	±0.075.

haben in drei verschiedenen Jahrzehnten der Lösung der Frage nach dem Atomgewicht des Nickels durch quantitatives Verglühen von Nickelsulfat zu lösen versucht. Die drei Untersuchungen stimmten ziemlich gut auf einen mittleren Wert von 58.71[1] überein, dem BAUBIGNY's Resultat bei weitem am nächsten kommt. Die benutzte Methode involviert zwei Fehler, die sich nahezu wieder aufheben; das Sulfat hat einerseits Neigung, Wasser zurückzuhalten, andererseits enthält das Oxyd stets Schwefelsäure. Aus diesem Grunde erhält man Werte, die der Wahrheit sehr nahe kommen.[2] Hier haben wir wieder eine Stütze für den Schlufs, dafs der in Frage stehende Wert nicht weit von 58.7 entfernt liegen kann.

Es sind nunmehr die sämtlichen publizierten Arbeiten aufgeführt, mit Ausnahme einiger sehr früh liegender von ROTHOFF, ERDMANN und MARCHAND und DEVILLE[3] (die nur vorübergehend Erwähnung finden können) und der neueren Untersuchungen von WINKLER. KRÜSS' in falsche Bahnen gelenkte Untersuchung ist durch WINKLERS richtige, aber schonungslose Kritik[4] und in dem experimentellen Teil dieser Mitteilung hinreichend besprochen. Die einzigen von WINKLER nicht berücksichtigten Punkte: die rosa Flammenfärbung und die Löslichkeit des Nickelhydrats sind auf den vorhergehenden Seiten klargelegt worden.

Die Arbeit WINKLERS ist von einer überraschenden Vielseitigkeit und Scharfsinnigkeit der Methoden; sie überrascht aber leider ebenso sehr durch die grofsen Abweichungen der Resultate, die ca. 1 % betragen. Seine erste Untersuchung,[5] die sich auf die Reduktion von Natriumgoldchlorid gründet, giebt den aufserordentlich hohen Wert 59.45, der offenbar falsch ist. WINKLER selbst berücksichtigt diesen Wert in der Diskussion[6] nicht, so dafs von einer weiteren Besprechung abgesehen werden kann.

Zwei spätere Untersuchungen von WINKLER, die vor einigen Jahren ausgeführt wurden, gaben niedrigere Resultate, die mehr befriedigen. Bei seiner ersten Revision wog er das Nickel, verwandelte es in Chlorid und bestimmte das in letzterem enthaltene

[1] CLARKE, *Recalculation*, Anfang S. 302.

[2] Vergl. „A Table of Atomic Weights", *Amer. Chem. Journ.* (1898) **20**, 547—548.

[3] Vergl. CLARKE, *Recalculation*, S. 291.

[4] *Z. anorg. Chem.* **4**, 10.

[5] *Zeitschr. anal. Chem.* (1867) **6**, 18 Ni = 59.45 (CLARKE).

[6] *Z. anorg. Chem.* **4**, 10; **8**, 1.

Chlor gravimetrisch und titrimetrisch.[1] Er richtete seine Arbeitsweise so ein, dafs die Anwendung von Alkalien vermieden wurde; aber bestrebt, die eine Fehlerquelle zu umgehen, erschlofs er andere, nicht unbedenkliche. Es ist sehr unwahrscheinlich, dafs das bei 50° getrocknete, an der Platinschale haftende Nickel frei von Verunreinigungen gewesen sei, wie wir bereits im experimentellen Teil dieser Mitteilung nachgewiesen haben. In der That giebt Winkler in einer späteren Publikation zu,[2] dafs die Elektrolyse von Kobalt weitaus nicht so genau ist, wie er zeitweilig vermutet hatte. Die Angabe über die saure Reaktion der Chloride dieser Metalle würde viel bezeichnender gewesen sein, wenn der Indikator genannt wäre, denn die Salze zerstören die Färbung des Phenolphtaleïns nur, weil sie die Hydroxylionen aus der Lösung entfernen. Beide Chloride sind gegen Methylorange völlig neutral. Ein Chlorverlust während des Trocknens der beiden Chloride würde das beobachtete Atomgewicht natürlich erhöht haben, und wenn auch beim Nickel der Verlust so gering war, dafs nicht einmal eine sichtbare Trübung hervorgebracht wurde, so ist doch kein Beweis erbracht worden, dafs kein Verlust stattgefunden hat. Beim Kobalt veranlafste „eine gewisse, aber so schwache Trübung, dafs die Lösung, wie man zu sagen pflegt, nicht ‚blank' erschien", einen Verlust von 1 % des Materiales, und es ist sehr wohl möglich, dafs eine geringere, aber immerhin wesentliche Menge von basischem Salz sich auch beim Nickel bildete, die sich aber der Beobachtung entzog. Unsere eigenen Erfahrungen mit den Haloïdverbindungen der beiden Metalle bringen uns zu der Überzeugung, dafs es ganz unmöglich ist, sie in reinem, trockenem Zustande durch Trockendampfen an feuchter Luft zu erhalten. Wenn wir uns nun zu der Bestimmung des Chlors in den beiden Substanzen wenden, so finden wir andere Fehlerquellen. Bei der gravimetrischen Methode war nicht Rücksicht genommen auf die Löslichkeit des Silberchlorids, und es müssen beim Auswaschen mit der heifsen, verdünnten Salpetersäure, die als Waschwasser benutzt wurde, einige Milligramm verloren gegangen sein. Man ist auch überrascht, zu finden, dafs die veraltete Methode, das Filter zu verbrennen, benutzt wurde, an Stelle der vollkommenen Gooch'schen Vorrichtung. Bei der volumetrischen Bestimmung wurde wieder die Löslichkeit des Silberchlorids nicht berücksichtigt,

[1] *Z. anorg. Chem.* (1898) **4**, 10.
[2] *Z. anorg. Chem.* **8**, 4.

obgleich diese bei der VOLHARD'schen Methode[1] einen beträchtlichen Fehler hervorruft. Es ist mir überraschend gewesen, dafs ein so bedeutender Chemiker hier volumetrische Methoden anwendet, denn es ist doch angenommen, dafs es auf diesem Wege sehr schwierig ist, absolut exakte Resultate zu erzielen. In unserem Laboratorium wird die Bürette überhaupt nur dann angewendet, wenn wenigstens 99 % des Materiales durch Wägung bestimmt sind; dann werden nur wenige Cubikcentimeter einer sehr verdünnten Lösung hinzufügt, um den letzten Bruchteil festzustellen. Es ist klar, dafs fast alle erwähnten Umstände bewirken, dafs WINKLER's Resultat zu hoch wird.

Einige merkwürdige Versehen zeigen sich bei der Berechnung der Resultate; z. B. vergleicht WINKLER an einer Stelle 0.1662 g Nickel mit 0.6079206 g Silber. Die geringe Menge des Nickels war in einer grofsen Platinschale niedergeschlagen worden, und sicherlich konnte das Gewicht nicht genauer als auf 0.1 mg bestimmt werden; es sind daher mindestens 3 Dezimalen des angeführten Silbergewichtes überflüssig, sogar wenn eine Titerflüssigkeit hätte dargestellt werden können mit einem Fehler von nur 1 : 6000000. Es ist vielleicht auch gut, zu bemerken, dafs die schliefslichen Resultate, die beim Kobalt von 59.5996—59.7480 (O = 15.96) schwanken, mit 4 Dezimalen angegeben sind.

Während eine Revision dieser Arbeit notwendig ist, um zu erklären, weshalb die Resultate zu hoch ausgefallen sind, sollte man keine zu scharfe Kritik üben, da WINKLER in einer ganz kürzlich erschienenen Mitteilung[2] sowohl sie als auch eine spätere Untersuchung über Kobalt[3] selbst verwirft. In dieser neuen Arbeit spricht er die Ansicht aus, dafs eine Reihe von Bestimmungen, die nach einer sehr scharfsinnigen Methode nach manchen fruchtlosen Versuchen in anderer Richtung im Jahre 1894 ausgeführt waren, Zutrauen verdienen. Wir müssen an diese letzte Arbeit also mit grofser Sorgfalt herantreten.[4]

Augenscheinlich sind manche Umstände, die die ältere Untersuchung unzuverlässig machen, aus der neueren Arbeit eliminiert. Das

[1] *Proc. Amer. Acad.* **26**, 34; **29**, 67.

[2] *Z. anorg. Chem.* (1898) **17**, 236.

[3] *Z. anorg. Chem.* **4**, 462.

[4] 1894 (1895) WINKLER *Z. anorg. Chem.* 8, 1, 291 Ni = 58.85. Man mufs im Auge behalten, dafs WINKLER stets die Zahlen auf O = 15.96 bezieht. Seine Werte sind alle auf die neuere Einheit (O = 16.000) umgerechnet worden.

Nickel wurde aus der Platinschale entfernt und später in Wasserstoff erhitzt; die Löslichkeit des Silberchlorids kommt nicht mehr in Frage. Andererseits ist leider die Anwendung volumetrischer Methoden und der Zahlenmifsbrauch beibehalten und aufserdem kommen aber Fehlerquellen hinzu, die nicht in der älteren Arbeit vorhanden waren. Die geistreich durchdachte Methode war folgende: Reines Jod wirkte auf reines Nickel ein, und der Jodüberschufs wurde mit Natriumthiosulfat zurückgemessen. Viele Lehrbücher der Titrieranalyse bezeichnen die Jodometrie als eine der genauesten titrimetrischen Methoden, einfach deswegen, weil der Endpunkt sehr scharf zu erkennen ist. In Wirklichkeit aber wird sie wegen der Unbeständigkeit der dazu benutzten Lösungen für sehr genaue Arbeiten selbst unter den besten Verhältnissen nicht brauchbar sein. Wenn das Jod 24 Stunden nach dem Abwägen und vor der Titration in Lösung bleiben mufs, und wenn diese Verhältnisse noch komplizierter werden durch die Gegenwart eines Metalles, das unter Mitwirkung der Luft in geringem Mafse sogar auf reines Wasser einwirken kann, so kann man kaum behaupten, dafs sehr günstige Bedingungen vorliegen. Man ist in der That überrascht, dafs WINKLER's Resultate so nahe an die ZIMMERMANN'schen herankommen, wie dies wirklich der Fall ist, und diese Übereinstimmung ist ein Beweis für die grofse Geschicklichkeit, mit der WINKLER arbeitete. Kurz gesagt, vom Standpunkt der gewöhnlichen analytischen Arbeit ist WINKLER's letzte Untersuchung bewundernswert, während sie vom Standpunkt der Atomgewichtsbestimmung aus gesehen als nicht zulässig erscheinen kann. Um WINKLER nicht zu nahe zu treten, mufs noch hinzugefügt werden, dafs er selbst diese Sache so auffafst.[1] Man braucht nicht bei den möglichen Ungenauigkeiten zu bleiben; denn WINKLER selbst hat die nötigen Daten herbeigeschafft, um den Fehler seiner Methode abschätzen zu können. In einer kurzen Arbeit benutzt er die gleiche Methode zur Atomgewichtsbestimmung des Eisens, und er fand hierfür die Zahl 56.174, wenn O = 16.000.[2]

Nun kann nach den ziemlich sicheren Arbeiten von BERZELIUS, ERDMANN und MARCHAND, SVANBERG und NORLIN und MAUMENÉ das Atomgewicht des Eisens nicht weit von 56.02 entfernt liegen, und es giebt auch keinen Grund, der ernsthaft dagegen

[1] *Z. anorg. Chem.* **17**, 239.
[2] *Z. anorg. Chem.* 8, 291.

spräche.[1] WINKLER's Methode für Eisen gab nun ein Resultat, welches 0.275 %[2] zu hoch ist; man darf wohl daher schliefsen, dafs der Fehler beim Nickel von ähnlicher Gröfsenordnung ist. Führt man eine entsprechende Rechnung aus, so kommt das korrigierte WINKLER'sche Resultat sehr nahe an die von ZIMMERMANN und von uns gefundenen Werte heran.[3]

WINKLER's korrigierter Wert	. .	58.69.
ZIMMERMANN's	„ . .	58.694.
RICHARDS und CUSHMAN's	„ . .	58.706.
	Mittel:	58.70.

Dieser Vergleich ist wegen der bestehenden geringen Unsicherheit in dem Atomgewicht des Eisens, sowie wegen der Möglichkeit, dafs es sich etwas anders gegen Jod verhält, als das Nickel, nicht so bezeichnend, als er es zu sein scheint; jedenfalls aber spricht er nicht gegen unseren Wert für das Atomgewicht des Nickels. Es ist von Interesse, zu konstatieren, dafs CLARKE's mathematische Methode, nach der er unter den älteren Werten wählte, zu der Zahl 58.687 führte.

WINKLER's sechste und letzte Arbeit über diesen Gegenstand erschien erst im letzten Sommer, als die in der vorliegenden Mitteilung beschriebene Untersuchung bereits beendigt war.[4] Er macht in jener Publikation freundlichst auf einige mögliche Fehlerquellen und Lücken unserer früheren Arbeit aufmerksam. In einer folgenden Mitteilung über Kobalt wird es klar werden, dafs wir schon diese Einwendungen beachtet und ohne Wichtigkeit gefunden haben.

[1] CLARKE's „Neuberechnung“, S. 289. Das Atomgewicht des Eisens wird jetzt in diesem Laboratorium weiter studiert.

[2] Es ist möglich, dafs ein geringer Bruchteil dieses Fehlers darauf zurückzuführen ist, dafs die Reduktion auf den leeren Raum, die den schliefslichen Wert um etwa 0.01 % beeinflufst, nicht vorgenommen ist. Vielleicht ist diese Korrektion angebracht, jedenfalls findet man keine Andeutung darüber.

[3] Herr BAXTER lenkte zuerst unsere Aufmerksamkeit auf diese Übereinstimmung.

[4] *Z. anorg. Chem.* **17**, 236.

Cambridge, Mass., 22. Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1899.



Referate 1899.

Das Messen kleiner Gasdrucke, von C. F. BRUSH. (*Am. Assoc. for the Advancement of Sc.,* 12. August 1897. Separatabdruck. 9 Seiten und eine Fig.-Tafel.)

Die Übertragung strahlender Wärme durch Gase bei verschiedenen Drucken, von C. F. BRUSH. (*Am. Assoc. for the Advancement of Sc.,* 10. August 1897. Separatabdruck. 11 Seiten und 10 Fig.-Tafeln.)

Über das Drehungsvermögen aktiver Elektrolyte in verdünnten, wässerigen Lösungen, von E. RIMBACH. (*Z. phys. Chem.* **28**, 251—256.)

Beiträge zur Kenntnis der Volumen- und Dichtigkeitsänderungen der Flüssigkeiten bei der Absorption von Gasen, von E. ALMÉN. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898], 735—759.)

Der Absorptions-Dilatationskoëffizient für verschiedene Gase und verschiedene Lösungsmittel wird bestimmt. Der Absorptions-Dilatationskoëffizient ist, nach K. ÅNGSTRÖM, die durch eine Volumeneinheit Gas bei 0° und 760 mm Druck verursachte Volumenzunahme. Untersuchte Gase: NH_3, SO_2, CH_4, N_2, CO_2; verwendete Lösungsmittel: Wasser, Äthylalkohol, Äther, Mischungen von Alkohol und Wasser. Verf. berechnet auch den „Absorptions-Dilatationskoëffizient" für gelöste Salze, unter der Voraussetzung, daſs das Salz vor der Auflösung als Gas von leicht zu berechnendem Volumen vorhanden wäre und zeigt, daſs man Zahlen von derselben Gröſsenordnung wie für Gase erhält. *Palmaer.*

Über die Ursache des Zurückhaltens und Wiederabgebens von durch Metalloxyde occludierten Gasen, von Th. W. RICHARDS. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* **33**, 399—426 [1898] Separatabdruck.)

Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Dampfdrucke und kritische Drucke von Gemengen, von J. P. KUENEN und W. G. ROBSON. (*Z. phys. Chem.* **28**, 342—365.)

Siedepunktskurven, von E. F. THAYER. (*The Journ. of Physical Chem.* **3**, 36—40.)

Die Arbeit behandelt die Siedepunktskurven einiger Flüssigkeitsgemische (Chloroform-Alkohol; Chloroform-Aceton; Benzol-Alkohol) — Be-

...ungen, über welche erfahrungsgemäfs immer noch viel Unklarheit ...eint, obwohl sie von grofser praktischer Wichtigkeit und schon längst genügend durchgearbeitet sind. *F. W. Küster.*

Über das Wesen des osmotischen Druckes, von F. Barmwater. (*Z. phys. Chem.* **28**, 115—144.)

Experimentalbeitrag zur Theorie des osmotischen Druckes, von K. Schreber. (*Z. phys. Chem.* **28**, 79—95.)

Über den osmotischen Druck einiger ätherischer Lösungen und seine Beziehung zum Boyle-van't Hoff'schen Gesetz, von H. M. Goodwin und G. K. Burgess. (*Z. phys. Chem.* **28**, 99—114.)

Die sehr sorgfältig durchgeführte Arbeit führte zu dem interessanten und wertvollen Resultate, dafs sich Naphtalin, Benzophenon und Diphenylamin in ätherischer Lösung wie leicht kondensierbare Gase verhalten. Azobenzol hingegen verhält sich wie ein Normalgas. *F. W. Küster.*

Die natürlichen Färbungen der Mineralien, von K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler. (*Tschermaks Mitt.* **18**, 304—333.)

Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten, von R. Schenck. (*Z. phys. Chem.* **28**, 280—288.)

Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriteria für racemische Verbindungen, speudoracemische Mischkrystalle und inaktive Konglomerate, von H. W. Bakhuis Roozeboom. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 537—541.)

Über die deutliche Analogie zwischen den Eigenschaften von Hydrat und reinem Wasser, von Bogorodzky. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 338.)

Über die Zusammenwirkung des festen Glycerins mit Schnee, von Flawitzky. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 339.)

Es wurden bei der Mischung die niedrigsten Temperaturen erhalten, wenn die Zusammensetzung des Gemisches 61 %, 61.16 % und 63 % Glycerin entsprach; daraus schliefst der Verf., dafs Glycerin eine Verbindung mit Wasser $C_3H_8O_3.3H_2O$ (63.03 % $C_3H_8O_3$) bildet (!).

B. Kuriloff.

Eine Methode, die spezifische Wärme der Lösungen zu bestimmen, von D. Konowaloff. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 353 bis 355.) — **Über die Bestimmung der spezifischen Wärme der Salzlösungen nach Methode von D. Konowaloff,** von E. Byron. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 355—66.)

Man bestimmt zuerst im Wasserkalorimeter die Wärmetönung bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser. Es wurde dann dasselbe Verfahren wiederholt, wenn man anstatt Wasser ins Kalorimeter eine zu untersuchende Lösung nimmt. Für die Mischung der Schwefelsäure mit Wasser wurde eine passende (und nach Meinung des Ref. sehr zweckmäfsige) Vorrichtung konstruiert.

Es sind folgende Zahlen für die spezifische Wärme erhalten:

$KCl\,nH_2O$	C	Mittler. Fehl.
n = 200 Tempdiff.	0.9736	0.0006
400	0.9853	0.0004
800	0.9931	0.0003
1600	0.9964	0.0005
$NaCl\,nH_2O$		
200	0.9798	0.0005
400	0.9887	0.0005
800	0.9937	0.0003
$KNO_3\,nH_2O$		
200	0.9967	0.0010
400	0.9837	0.0006
800	0.9913	0.0006
$NaNO_3\,nH_2O$		
200	0.9758	0.0004
400	0.9869	0.0006
800	0.9928	0.0004
1600	0.9957	0.0004

B. Kuriloff.

Tafel der Atomgewichte, von Th. W. Richards. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* **33,** 293—302 [1898] Separatabdruck.)

Die in der Tafel aufgeführten Atomgewichte sind sachgemäfs auf Sauerstoff gleich 16 bezogen. *F. W. Küster.*

Über eine einfache Beziehung, die das Molekulargewicht von Flüssigkeiten als Funktionen ihrer Dichten und ihrer kritischen Konstanten ausdrückt, von D. Berthelot. (*Compt. rend.* **128,** 606—609.)

Wie schon viele andere Autoren vor ihm, kommt der Verf. zu dem Schlufs, dafs die grofse Mehrzahl der Substanzen im gasförmigen und flüssigen Zustande identische Moleküle haben. *F. W. Küster.*

Über Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine, von K. Schwarzschild. (*Phot. Corr.* **1899,** 109—112.)

Es waren schon mehrfach Abweichungen von dem Bunsen-Roscoe'schen Gesetz gefunden worden, das von anderer Seite (durch A. Schellen) aber auch wieder bestätigt worden war. Bei Sternphotographien mit Schleussner'schen Bromsilbergelatine-Platten war der Verf. zu dem Schlusse gekommen: Lichtquellen verschiedener Intensität J ergeben bei verschiedenen Expositionszeiten A dieselbe Schwärzung, wenn die Produkte $J\,A^{0.86}$ gleich sind. Dieser Satz fand nun seine Bestätigung, als Benzinflammen von verschiedenem Abstande mit Hilfe derselben Platten photographiert wurden: ein augenscheinlich sehr beachtenswertes Ergebnis. *F. W. Küster.*

Die Silberkeimtheorie des latenten Bildes, von R. Abegg. (*Archiv f. wissensch. Photogr.* **1,** 15—19.)

Zahlreiche Versuche von Eder, Abney u. a. haben erwiesen, dafs die

Entwickelbarkeit des latenten Bildes notwendig an das Vorhandensein von Silberkeimen gebunden ist; es liegt somit nahe anzunehmen, dafs diese Silberkeime bereits durch das Licht gebildet werden, statt erst durch den Entwickler, wie dies die Subhaloïdtheorie thun mufs. Eine sehr zu Gunsten der Silberkeimtheorie sprechende Thatsache hat Verf. aufgefunden: Durch Baden exponierter Platten in verdünnter Salpetersäure verschwindet der entwickelbare Lichteindruck nahezu vollständig. Die Entwickelbarkeit einer direkt nach der Exposition ausfixierten Platte steht mit der Silberkeimtheorie in bestem Einklang. Der Reifungsprozefs der Gelatineplatten, welcher die Lichtempfindlichkeit der Emulsion bedeutend erhöht, erklärt sich durch die Bildung von Silberkeimen infolge einer Reduktionswirkung der Gelatine; bei Kollodiumemulsionen ist eine Reifungserscheinung nicht bekannt. *Schaum.*

Das Dissoziationsvermögen von Lösungsmitteln, von L. Kahlenberg und A. T. Lincoln. (*The Journ. of Physical Chem.* **3,** 12—35.)

Über das Verhältnis der Spannung, des elektrischen Stromes und der Stärke der Strahlung der Spektra reiner Gase in Vakuumröhren, von E. S. Ferry. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898] 189—198.) *Palmaer.*

Über die Leitfähigkeit der Lösungen von Ammoniumnitrat in Ammoniak, von Schröder. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30,** 333—334.)

Der Verf. giebt folgende Werte für die Leitfähigkeit der „Diver'-schen" Flüssigkeit bei den verschiedenen Konzentrationen:

t	$^0/_0$ NH_4NO_3	Spez. Gew.	v	μ
18°	12.25	0.6971	936.8	110.6
17.8°	18.75	0.7285	587.0	100.8
17.8°	26.20	0.7865	388.3	83.17

B. Kuriloff.

Chemischer Nachweis der Konzentrationsänderungen bei Tropfelektroden, von W. Palmaer. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898] 761—789; *Zeitschr. phys. Chem.* **28,** 257 bis 279 [1899].)

Verf. hat früher (*Bihang till Svenska Vet. Akad. Handl.* Bd. **23,** Abteilung II [Stockholm 1898]; *Zeitschr. phys. Chem.* **25,** 265 [1898]) auf elektrometrischem Wege nachgewiesen, dafs bei den sogen. Tropfelektroden in der Nähe der Stelle, wo die Tröpfchen gebildet werden, die Lösung an Quecksilbersalz während des Tropfens ärmer, in der Nähe der unteren betropften Oberfläche aber reicher wird, wenn die Konzentration nicht gar zu gering ist, was eine Bestätigung der Nernst'schen Theorie der Tropfelektroden bedeutete. Bei diesen Versuchen wurde eine $^1/_{10}$ gesättigte wässerige Lösung von Kalomel verwendet. Die Resultate der neuen Versuche werden folgendermafsen zusammengefafst: 1. Durch rein chemische Mittel sind die von Nernst vorhergesagten Konzentrationsveränderungen bei Tropfelektroden nachgewiesen worden. Es ist dies er-

reicht worden durch Anwendung eines Strahlrohres, das 102 Quecksilberstrahlen statt eines giebt und durch Auspressen des Quecksilbers unter einem Drucke von 5 Atm. Hierbei treten in 0.0005 normaler Merkuronitratlösung bedeutende Konzentrationsänderungen auf, die mittels H_2S und Indigo bestimmt werden können. 2. Hierdurch ist auch zum ersten Mal durch rein chemische Mittel das Übertreten von Ionen bei Berührung eines Metalles mit einem Elektrolyten ohne Schliefsung eines äufseren Stromkreises nachgewiesen worden. 3. Die Versuche eignen sich dazu, bei der Vorlesung nicht nur die Wirkungsart der Tropfelektroden zu demonstrieren, sondern auch die NERNST'sche Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes im allgemeinen, deren einfache und direkte Konsequenz diese Konzentrationsänderungen darstellen. 4. Während einer Vorlesung können, mit Hilfe der hier beschriebenen Methode, jedoch nur die Änderungen der Hg-Konzentrationen nachgewiesen werden, während für die Bestimmung des Nitratgehaltes eine ziemlich umständliche Analyse erforderlich ist. 5. Die benutzten analytischen Methoden dürften, nachdem die Zusammensetzung der verwendeten Quecksilberlösungen möglichst genau ermittelt worden ist, dazu dienen können, die Frage zu lösen, wie sich die prozentischen Änderungen der Hg- und NO_3-Konzentrationen genau verhalten und dadurch zur Kenntnis der Konstitution verdünnter Quecksilberlösungen beitragen. 6. Die bisher beschriebenen Versuche liefern keinen entscheidenden Beweis gegen die WARBURG'sche Theorie der elektrokapillaren Phänomene.

Palmaer.

Über Tropfelektroden, von G. MEYER. (*Wied. Ann.* **67**, 433—438.)

Die Kontaktpotentiale zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen und die Dissoziation geschmolzener Salze, von C. M. C. GORDON. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 302—312.)

Messungen an Konzentrationsketten mit Silberelektroden in geschmolzenen Gemischen der Nitrate des Silbers, Kaliums und Natriums ergaben, dafs Silbernitrat schon bei 236° sehr weitgehend ionisiert ist, nämlich zu 0.69 % in 50 %iger Lösung und zu 50 % in 100 %iger Lösung. Dies sind in der That überraschend hohe Werte, die mit der guten Leitfähigkeit geschmolzener Salze in Übereinstimmung sind.

F. W. Küster.

Einige elektrochemische und thermochemische Beziehungen von Zink- und Kadmiumamalgamen, von TH. W. RICHARDS und G. N. LEWIS. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* **34**, 87—99 [1898]. Separatabdruck.)

Ein Beitrag zur Theorie der aus Blei und Bleisuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt bestehenden galvanischen Kombinationen, die gewöhnlich Akkumulatoren genannt werden, von JOHN G. A. RHODIN. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898] 397—403.)

Palmaer.

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, von S. ARRHENIUS. (*Bihang. till Vet. Akad. Handl.* Bd. **24**, Abteilung II, Nr. 2 [Stockholm 1898] 23 Seiten; *Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 317—335 [1899].)

Verf. geht davon aus, dafs nach den Messungen von OSTWALD und SPOHR die Inversion des Rohrzuckers in konzentrierteren Zuckerlösungen schneller verläuft, als berechnet wurde; für die Änderungen der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit (ϱ) mit der Konzentration (p Gramm Zucker pro 100 ccm) berechnet Verf. die Formel:

$\varrho = 18.16\,(1 + 0.0126\,p)$ nach OSTWALD's Messungen;
$\varrho = 19.26\,(1 + 0.0131\,p)$ „ SPOHR's „

In derselben Weise ändert sich nun aber der osmotische Druck der Zuckerlösungen mit der Konzentration; aus den Versuchen ABEGG's berechnet Verf. für die Gefrierpunktserniedrigung pro Grammmolekül die Formel:

$$G : p = 0.0541\,(1 + 0.0132\,p),$$

wo G die dem osmotischen Druck sehr annähernd proportionale Gefrierpunktserniedrigung und p wie oben die Konzentration bedeutet. Verf. schliefst hiernach, dafs die Inversionsgeschwindigkeit in der That proportional dem osmotischen Druck des Rohrzuckers ist, und zwar, wie die detaillierte Rechnung ergiebt, innerhalb der Versuchsfehler in aller Strenge bis zu den höchsten untersuchten Konzentrationen.

„Dieser Umstand dürfte mehr wie irgend ein anderer die fundamentale Bedeutung des osmotischen Druckes, welche von VAN'T HOFF richtig erkannt worden ist. in späteren Zeiten aber besonders bei der mathematischen Behandlung durch die Anwendung der Konzentration als Hauptfaktor zur Seite gedrängt worden ist, hervorheben. Denn nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit dem osmotischen Druck proportional ist, so mufs dieser auch in die Gleichgewichtsgleichung eintreten. Wenn also eine chemische Gleichung lautet:

$$m_a A + m_b B + m_d D + \ldots = m_e E + m_f F + m_g G + \ldots,$$

so gilt auch anstatt der alten GULDBERG-WAAGE'schen Gleichung:

$$C_a^{m_a} \cdot C_b^{m_b} \cdot C_d^{m_d} \ldots = C_e^{m_e} \cdot C_f^{m_f} \cdot C_g^{m_g} \ldots\ldots K,$$

worin C_a, C_b u. s. w. die Konzentrationen der Stoffe A, B u. s. w. bedeuten, und K eine Konstante ist, folgende modifizierte GULDBERG-WAAGE'sche Gleichung:

$$P_a^{m_a} \cdot P_b^{m_b} \cdot P_d^{m_d} \ldots = P_e^{m_e} \cdot P_f^{m_f} \cdot P_g^{m_g} \ldots\ldots K_1,$$

worin P_a, P_b u. s. w. die osmotischen Partialdrucke, welche z. B. durch Diffusionsversuche gesondert gemessen werden können, vorstellen. Für den Fall des Gleichgewichtes eines gasförmigen Systems bedeuten die P die gewöhnlichen Partialdrucke. Dafs diese Gleichung gelten mufs, geht ja direkt aus dem Umstande hervor, dafs das Gleichgewicht dadurch charakterisiert ist, dafs die beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufen-

den Reaktionen gleich viel Stoff produzieren, was durch die Gleichsetzung der beiden Glieder dargestellt wird."

Es handelt sich also um eine sehr wichtige Änderung eines Grundgesetzes der Chemie, des Massenwirkungsgesetzes. Es soll heifsen: die bei einer chemischen Reaktion pro Zeiteinheit umgesetzte Menge ist proportional dem osmotischen Druck jeder reagierenden Molekülgattung. Es wird daher der Name Druckwirkungsgesetz vorgeschlagen.

Verf. bemerkt zuerst, dafs VAN'T HOFF (*Zeitschr. phys. Chem.* **1**, 500) beim Ableiten des Gesetzes der Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der halbdurchlässigen Wände in der That zu demselben Resultat gelangte, weil aber der osmotische Druck der Konzentration proportional ist, daraus das Massenwirkungsgesetz ableitete.

Verf. begründet das Druckwirkungsgesetz in zwei Wegen, wovon der eine kurz wiedergegeben werden mag. Der osmotische Druck ist ja nach der kinetischen Anschauung proportional der Zahl der Stöfse in der Zeiteinheit gegen die Wand, die die Zuckerlösung begrenzt, um am obigen Beispiel festzuhalten. Dann wird auch die Zahl der Zusammenstöfse zwischen (aktiven) Rohrzuckermolekülen und Wasserstoffionen in der Lösung proportional dem osmotischen Druck werden, und folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Verf. diskutiert die Resultate der Messungen vieler Reaktionsgeschwindigkeiten, welche von dem Massenwirkungsgesetze abwichen und zeigt, dafs mehrere, namentlich die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdkörpern, wahrscheinlich vom neuen Gesichtspunkte erklärt werden können. Die Abweichungen der starken Elektrolyte vom OSTWALD'schen Gesetz lassen sich aber dennoch nicht erklären. Ein kurzes Referat dieser interessanten Auseinandersetzungen ist nicht möglich.

Verf. weist zuletzt die Einwendungen COHEN's und VAN LAAR's gegen die Formel für den Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$ zurück. COHEN (*Zeitschr. phys. Chem.* **25**, 43 [1898]) bezweifelt die Richtigkeit dieser Formel, weil der nach derselben berechnete Dissoziationsgrad für Wasser oder Wasser-Alkohol-Gemische nicht mit dem aus Inversionsversuchen berechneten übereinstimmt. „Man könnte ebenso gut schliefsen, dafs, nachdem bei einer Temperaturerhöhung von 5^0 die Inversionsgeschwindigkeit verdoppelt wird, auch der Dissoziationsgrad der benutzten Säurelösung bei der nämlichen Temperaturerhöhung auf das Doppelte stiege" u. s. w. (COHEN scheint übrigens selbst später seine Äufserung zurückgenommen zu haben — *Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 153 [1898]. — Ref.)

Palmaer.

Über die Geschwindigkeit elektrischer Reaktionen, von E. COHEN. (*Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam,* aus: *Proceedings of the Meeting of Saturday February* 25th [1899] 334—338. Separatabdruck.)

Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einfluſs von Katalysatoren, von J. WAGNER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 33—78.)

Titriert man in Salzsäure gelöstes Eisen nach der Methode von MARGUERITE mit Permanganat, so erhält man, wie LÖWENTHAL und LENSSEN gefunden haben, keine übereinstimmenden Werte; doch werden dieselben konstant, wenn man Schwefelsäure anstatt Salzsäure verwendet. Bei der Anwendung von Salzsäure wird nämlich Chlor entwickelt, ein Teil des Permanganats also zur Oxydation des Chlorwasserstoffes verbraucht. Nach 2—3 mal wiederholter Titration werden aber die für gleiche Eisenmengen verbrauchten Permanganatmengen konstant, wenn jedesmal die neue Probe zu der austitrierten hinzugefügt wird. Diese Angabe wurde von FRESENIUS bestätigt, eine Erklärung der Erscheinung hat derselbe jedoch nicht versucht. KESSLER und — unabhängig von diesem — CL. ZIMMERMANN fanden, daſs Mangansalze der Chlorentwickelung entgegenwirken; damit ist auch die von LÖWENTAHL und LENSSEN beobachtete Erscheinung erklärt, weil bei diesem Verfahren Mangansalze gebildet werden. KESSLER hat bereits hervorgehoben, daſs die Reaktion von Permanganat auf Chlorwasserstoff durch die Gegenwart von Eisensalzen eingeleitet wird, denn bei Abwesenheit von Eisensalzen wirkt Permanganat nur wenig auf Salzsäure ein. OSTWALD hat die Wirkung des Eisensalzes als eine katalytische aufgefaſst.

In der theoretisch wie experimentell sehr ausführlichen Abhandlung sucht Verf. zunächst festzustellen, ob das ursprünglich vorhandene Ferrosalz oder das bei der Reaktion gebildete Ferrisalz den Vorgang beschleunigt. Es ergab sich, daſs Ferrisalz katalytisch wirkt; die durch dasselbe verursachte Katalyse kommt aber für die bei der Analyse beobachtete Oxydation des Chlorwasserstoffes nicht in Betracht, da während der kurzen, einer Analysendauer entsprechenden Zeit meſsbare Mengen von Chlorwasserstoff durch Permanganat auch bei Gegenwart von Eisenchlorid nicht zersetzt werden. Weitere Versuche zeigten, daſs die Chloride der Metalle Pt^{IV}, Cr^{III}, Cd^{II}, Au^{III} die besprochene Reaktion katalytisch beeinflussen, und zwar findet besonders starke Wirkung bei der Anwesenheit von Cadmiumchlorid, sowie von Chromchlorid statt. Zusatz von Mangansalzen wirkt dagegen infolge Umsetzung derselben mit Permanganat zu Mangansuperoxydsalz verzögernd. Schwefelsäure und Sulfate haben ebenfalls einen hemmenden Einfluſs auf die Reaktion; Chloride wirken jedoch meist beschleunigend, besonders stark Baryumchlorid, was Verf. auf intermediäre Bildung von Baryumsuperoxyd zurückführt.

Den beschleunigenden Einfluſs der Cloride von Pt, Cr, Cd, Au deutet Verf. durch die Annahme, daſs die komplexen Chlorwasserstoffsäuren dieser Metalle, welche sich bei Gegenwart von Salzsäure bilden, von Permanganat leichter unter Chlorentwickelung (und Rückbildung des Chlorids) angegriffen werden, als Chlorwasserstoff; es handelt sich also um keine eigent-

liche Katalyse; zwar ist der katalytisch wirkende Stoff nach Beendigung der Reaktion unverändert vorhanden, derselbe hat aber nicht die Reaktion zwischen Permanganat und Salzsäure beschleunigt, sondern durch eine zu gleichen Endprodukten führende Nebenreaktion den Umsatz vergröfsert. Einen Beweis für diese Auffassung erbringt Verf. durch die Feststellung, dafs die Zersetzungsspannungen der komplexen Chlorwasserstoffsäuren des Pt und Au unterhalb derjenigen des Chlorwasserstoffes selbst liegen; demgemäfs müssen diese Säuren auch leichter von Permanganat oxydiert werden, als Salzsäure. Das Analoge liefs sich bei Cadmiumchlorid nicht mit Sicherheit nachweisen, wohl aber ist die Existenz einer Cadmiumchlorwasserstoffsäure bereits durch BERTHELOT festgestellt und wurde aufs neue durch Gefrierpunktsuntersuchungen von Cadmiumchlorid in Salzsäure bewiesen. Die Existenz einer Chromchlorwasserstoffsäure hat RECOURA festgestellt. Die Wirkung der Ferrosalze erklärt Verf. analog durch die Annahme der Bildung und leichteren Oxydierbarkeit einer Ferrochlorwasserstoffsäure.

Da es sich, wie schon hervorgehoben wurde, bei den geschilderten Vorgängen um keine echte Katalyse, d. h. Beschleunigung einer bestimmten Reaktion durch Anwesenheit eines fremden Stoffes handelt, sondern um eine Vermehrung des Umsatzes infolge einer durch diesen Stoff hervorgerufenen Nebenreaktion, so schlägt Verf. für solche Reaktionsbeeinflussung die Bezeichnung „Pseudokatalyse“ vor. *Schaum.*

Herrn F. W. KÜSTER'S Bemerkungen über die Krystallisationsgeschwindigkeit, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 96—98.)

Über die Inversionsgeschwindigkeit in Alkoholwassergemischen, von E. COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 145—153.)

Es liefsen sich konstant bleibende Einflüsse des Mediums nachweisen, *F. W. Küster.*

Umkehrbare Reaktionen, von J. WADDELL. (*The Journ. of Phys. Chem.* **3**, 41—45.)

Über die Benutzung von Umwandlungstemperaturen komplexer Systeme als Fixpunkte in der Thermometrie, von TH. W. RICHARDS und J. B. CHURCHILL. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* **34**, 277—280 [1899]; Separatabdruck und *Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 313—316.)

Über den Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffes unter vermindertem Druck, von J. DEWAR. (*Proc. Royal Soc. London* **64**, 227—231.)

Die Versuche führten noch zu keinem einwandsfreien Resultate. *F. W. Küster.*

Der Siedepunkt von flüssigem Wasserstoff, bestimmt mittels eines Rhodium-Platin-Widerstandsthermometers, von J. DEWAR. (*Proc. Chem. Soc.* **15**, 70—71.)

Der Verf. erhielt als Siedepunkt des Wasserstoffes 27° (in absoluter Zählung, gleich —246°). Ein Platinwiderstandsthermometer hatte

35° ergeben. Die Differenz ist darauf zurückzuführen, dafs die Widerstandstemperaturkurve bei letzterem Metall nicht geradlinig verläuft.

F. W. Küster.

Anwendung von flüssigem Wasserstoff zur Darstellung von hohen Vakuis nebst deren spektroskopischer Untersuchung, von J. Dewar. (*Proc. Royal Soc. London* **64,** 231—238.)

Über die Molekulargröfse des flüssigen Wasserstoffes, von W. Vaubel. (*Journ. pr. Chem.* [2] **59,** 246—247.)

Veränderte Formen von Apparaten zur Bestimmung von Halogenen und Ammoniak, von F. W. Chathaway und K. J. P. Orton. (*Chem. News* **79,** 85—86.)

Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure, von J. Thomsen. (*Journ. pr. Chem.* [2] **59,** 244—246.)

Existiert Jod in der Luft?, von A. Gautier. (*Compt. rend.* **128.** 643—649.)

Über die Vertretbarkeit von Sauerstoff, bezw. Hydroxylgruppen durch Fluor in den Alkalisalzen einiger Metalloïd- und Metallsäuren, von R. F. Weinland. (*Habilitationsschrift* [München 1899]. 68 Seiten.)

Über die vermeintliche Aktivierung des Luftsauerstoffes durch Bestrahlung, von G. Bredig und H. Pemsel. (*Phot. Arch.* **1,** 33—42.)

Wenn Sauerstoff unter dem Einflufs von Lichtstrahlen energischer oxydierend wirkt, als sonst, so ist nach den Versuchen der Verf. der Grund hierfür nicht eine Wirkung des Lichtes auf den Sauerstoff, sondern auf den zu oxydierenden Körper. *F. W. Küster.*

Eine intensive Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd, von E. S. Barralet. (*Chem. News* **79,** 136.)

Über einige Eigenschaften des flüssigen Schwefeldioxyds, von A. Lange. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1899], 275—277.)

Über die Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, von D. Konowaloff. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30,** 371—374.)

Über das fünfwertige asymmetrische Stickstoffatom, von E. Wedekind. I. Die Raumerfüllung; (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32,** 511 bis 516.) II. Fälle inaktiver Stereoisomerie; (daselbst **32,** 517—529.)

Über die direkte Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure in flüssigen Medien, von E. Demoussy. (*Compt. rend.* **128,** 566—569.)

Die Bestimmung von Nitriten und Nitraten durch Ferrochlorid, von A. W. Blyth. (*Proc. Chem. Soc.* **15,** 50.)

Der Verf. wendet ein 770 mm hohes Gasentbindungsrohr mit Quecksilberventil an — eine vielleicht ganz zweckmäfsige Neuerung.

F. W. Küster.

Hyponitrite, Eigenschaften und Darstellung mit Kalium oder Natrium, von E. Divers. (*Journ. Chem. Soc. London* **75,** 95—125.)

Die Darstellung des reinen Argons und einige seiner Eigenschaften. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 241—250.)

Zur Kenntnis des Hydroxylamins, von F. RASCHIG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 394.)

TANATAR hat vor kurzem (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 24) angegeben, daſs Hydroxylamin schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiere. Nach früheren Versuchen des Verf. handelt es sich hier um keinen Oxydationsvorgang, vielmehr bildet sich Sulfaminsäure $NH_2.SO_3H$, und sind die Krystalle, welche TANATAR als Ammonsulfat angesehen hat, entweder Sulfaminsäure selbst gewesen, oder, falls sie wirklich Ammonsulfat repräsentierten, erst sekundär aus Sulfaminsäure durch Spaltung unter Wasseraufnahme entstanden. *Schaum.*

Notiz über die Konstitution des Hydroxylamins, von J. W. BRÜHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 507—508.)

Über das Verhalten des Phosphors gegen wässerig-alkoholisches Alkali, von A. MICHAELIS und M. PITSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 337—339.)

Übergieſst man fein verteilten weiſsen Phosphor mit einer Mischung von 1 Vol. 10%iger Natronlauge und 2 Vol. Alkohol, so löst sich der Phosphor mit dunkelroter Farbe auf. Nach Zusatz von Salzsäure fällt ein grünlich-gelber Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen rötlich erscheint. Derselbe erwies sich als das von VERRIER beschriebene Phosphoroxyd P_4O. Das Phosphoroxyd ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in wässerig-alkoholischer Natronlauge mit dunkelroter Farbe. Diese Lösung ist nicht beständig, es entwickelt sich bald Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, und in der Lösung, welche sich bei diesem Vorgange entfärbt, ist dann unterphosphorige Säure enthalten. *Schaum.*

Studien über Antimonpentasulfid, von O. KLENKER. (*Journ. pr. Chem.* [2] **59**, 150—194.)

Bestimmung des Kohlenoxyds, von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* **128**, 487—488.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden, von O. BOUDOUARD. (*Bull. Soc. Chim.* Paris [3] **21**, 269—274.)

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. ung. geologischen Anstalt, von A. v. KALECSZINSKY. (10. Serie, **1897**, 226 bis 238. Budapest 1899. Separatabzug.) Wesentlich Silikatanalysen.

Über einige Verbindungen von Titansäure mit Schwefelsäure, von BLONDEL. (*Bull. Soc. Chim.* Paris [3] **21**, 262—264.)

Der Gebrauch von Titanverbindungen als Beizmittel und Farben, von J. BARNES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **18**, 15—16.)

Beiträge zur Chemie des Thoriums; vergleichende Untersuchungen über die Oxalate der seltenen Erden, von B. BRAUNER. (*Journ. Chem. Soc.* London **73,** 951—985.)

Bestimmung von Borsäure, hauptsächlich durch physikalische Prozesse, von A. W. BLYTH. (*Proceedings Chem. Soc.* **15,** 51.)

Ausgewittertes Salz vom Ufer des Ruszanda-Sees, von A. v. KALECSINSKY. (*Földtani Közlöny* **28,** 283—285. Separatabdruck.)

Die chemische Analyse der während der Vorarbeiten beim Brückenkopfe am Schwurplatze von Budapest ausgebrochenen artesischen Therme, von A. v. KALECSINSKY. (*Földtani Közlöny* **28,** 343—349. Separatabzug.)

Über die Phosphorescenz des Strontiumsulfids, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* **128,** 557—559.)

Die Konstitution des Ammoniummagnesiumphosphates, von F. A. GOOCH und M. AUSTIN. (*Am. Journ. Science Silliman* [4] **7,** 187—198.)

Die Autoren vermochten nicht mit Sicherheit zu entscheiden, worin die Unregelmäſsigkeiten in der Zusammensetzung gewisser Ammoniummagnesiumphosphatniederschläge bestehen. Die diesbezüglichen Fragen könnten wohl, wie viele nahe verwandte, exakter gestellt und bearbeitet werden, wenn die einschlägigen Sätze der physikalischen Chemie zur Entscheidung herangezogen würden. *F. W. Küster.*

Einwirkung von Wasser auf Zink und verzinktes Eisen, von H. E. DAVIES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **18,** 102—105.)

Eine neue Methode zur Bestimmung des Zinks, von A. C. LANGMUIR. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21,** 115—118.)

Trennung von Kupfer und Zink, von W. DEDERICHS. (*Pharm. Ztg.* **44,** 198.)

Wenn man saure, Zink enthaltende Kupferlösungen mit Schwefelwasserstoff fällt, so ist der Niederschlag bekanntlich unter Umständen zinkhaltig. Der Verf. giebt nun an, daſs das Mitfallen von Zink verhindert werde, wenn die Lösung 2—3 % Salzsäure enthalte, daſs aber bei einem gröſseren Säuregehalt Zink mit ausfalle. Dem Referenten ist dieses Resultat unverständlich, denn die Theorie läſst gerade das Gegenteil vorhersehen. Es wäre sehr lohnend, diese praktisch so wichtige und theoretisch interessante Frage von neuem zu bearbeiten, und zwar von Gesichtspunkten aus, welche die gegenwärtige Auffassung von der Konstitution der Salzlösungen an die Hand giebt. *F. W. Küster.*

Über Verbindungen, die Metalle mit einander geben, von KURNAKOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30,** 325—326.)

Es sind die Schmelztemperaturen für derartige „Verbindungen" gegeben: $NaCd_2$ — 395°, Na_2Pb — 420°, Na_3Bi, etwa — 130°. *B. Kuriloff.*

Über Lithiumbromomerkurit, von BURDAKOFF und KURNAKOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30,** 324—325.)

Diese Verbindung entspricht der Zusammensetzung $HgBr_2(LiBr.3H_2O)_3$

und ist durch die Einwirkung von HBr auf eine überschüssige konzentrierte Lösung von LiBr erhalten. *B. Kuriloff.*

Über die Löslichkeit von Brom- und Chlorsilber in Lösungen von Natriumthiosulfat, von TH. W. RICHARDS und H. B. FABER. (*Amer. Chem. Journ.* **21**, 167—172.)

Über die Löslichkeit des Ammoniaks in wässerigen Lösungen von Silbernitrat, von D. KONOWALOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 267—271).

Es wurden von W. BEKETOFF die Dampftensionen von Ammoniak nach der DOYER'schen Methode für die verschiedenen Lösungen bei 60° bestimmt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Bestimmung. Die erste Spalte bedeutet die Menge von $AgNO_3$ auf 100 ccm der Lösung, die zweite den Molekulargehalt von $AgNO_3$ im Liter, die dritte diejenige von Ammoniak und die vierte die Dampftension des Ammoniaks in Millimetern.

I.	II.	III.	IV.
0	0	1.449	82
0.149	0.00878	1.449	80.35
0.279	0.01639	1.449	80.1
0.5148	0.0303	1.449	79.7
1.193	0.0702	1.449	73.8
2.223	0.131	1.449	68.11
3.55	0.2089	1.449	58.94
5.03	0.296	1.449	49.30
7.295	0.429	1.449	33.46
14.447	0.849	3.15	82.2
37.257	2.192	6.194	107.0.

Der Verf. hat mit folgenden Worten diese Resultate charakterisiert: „Wenn man von der Zahl der Mole Ammoniak doppelt soviel fortnimmt, als Mole $AgNO_3$ in der Lösung sind, so findet man, dafs das Ammoniak dieselbe Löslichkeit wie in Wasser besitzt, und für diesen Teil des Ammoniaks gilt das HENRY-DALTON'sche Gesetz,“ und er betrachtet diesen Fall als einen Beweis dafür, dafs in der wässerigen Lösung ein Ammoniakat $AgNO_3 2NH_3$ existiert. *B. Kuriloff.*

Die mafsanalytische Bestimmung des Wismuts durch arsenige Säure in alkalischer Lösung, von C. REICHARD. (*Zeitschr. anal. Chem.* **28**, 100—101.)

Chromtetroxydcyankalium, von O. F. WIEDE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 378—387.)

Über das krystallisierte Wolfram, von L. A. HALLOPEAU. (*Bull. Soc. Chim.* Paris [3] **21**, 266—267.)

Über das Wolframdisulfid, von E. DEFACQZ. (*Compt. rend.* **128**, 609—611.)

Über ein Cadmiumwolframwolframat, von L. A. HALLOPEAU. (*Bull. Soc. Chim.* Paris [3] **21,** 267—269.)

Über die Doppelchloride und -bromide des Urans, von J. ALOY. (*Bull. Soc. Chim.* Paris [3] **21,** 264—266.)

Doppeljodate des Mangandioxyds, von A. BERG. (*Compt. rend.* **128,** 673—676.)

Über den Einflufs einiger oxydierender Körper auf die Löslichkeit von Gold in Alkalicyaniden, von E. NOELTING und G. FOREL. (*Bull. Soc. Ind.* Mulhouse 1899, 28—43.)

Über die komplexen Oxyde der seltenen Erden, von G. WYROUBOFF und A. VERNEUIL. (*Compt. rend.* **128,** 501—503.)

Über die kondensierten Oxyde der seltenen Erden, von G. WYROUBOFF und A. VERNEUIL. (*Bull. Soc. Chim.* Paris [3] **21,** 118—143.)

Über einige Methoden zur Reindarstellung der Ceritmetalle, von C. v. SCHEELE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32,** 409—417.)

Zur Entdeckung des Germaniums, von CLEMENS WINKLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32,** 307—308.)

Verf. widerlegt die von der „*Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen*" gebrachte und trotz des Verf. wiederholter Aufforderung nicht widerrufene Behauptung, dafs TH. RICHTER der eigentliche Entdecker des Germaniums gewesen sei. *Schaum.*

Über Hydrate des Manganchlorürs, von KUSKETZOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30,** 338.)

Der Verf. hat ein Hydrat $MnCl_2 6H_2O$ mit der Zersetzungstemperatur (?) —2 beschrieben. *B. Kuriloff.*

Revision des Atomgewichtes des Kobalts, II. Abhandlung: Bestimmung des Kobalts im Kobaltbromür, von TH. W. RICHARDS und G. P. BAXTER. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* **34,** 351—369. 1899. Separatabzug.)

Revision des Atomgewichtes des Nickels, II. Abhandlung: Bestimmung des Nickels im Nickelbromür, von TH. W. RICHARDS und A. S. CUSHMAN. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences,* **34,** 327—348. 1899. Separatabzug.)

Über die Zusammensetzung der Osmiamate, von L. BRIZARD. (*Bull. Soc. Chim.* Paris [3] **21,** 170—172.)

Über die komplexen Palladiumsalze und Palladooxalate, von M. VÈZES. (*Bull. Soc. Chim.* Paris [3] **21,** 172—175.)

Über komplexe Platinsalze: Oxalate und Nitrite, von M. VÈZES. (*Bull. Soc. Chim.* Paris [3] **21,** 143—148.)

Bücherschau.

Lehrbuch der allgemeinen Chemie, von W. Ostwald, II. Bandes. 2. Teil: Verwandschaftslehre, vierte Lieferung, Bogen 39—52, mit Fig. 71—152. (Leipzig, bei W. Engelmann; Preis Mk. 5.40.)

Die vorliegende Lieferung behandelt die Gleichgewichte zweiter Ordnung fast bis zum Schluſs. Die nächste Lieferung soll die Gleichgewichte höherer Ordnung bringen und den 2. Teil des II. Bandes abschlieſsen. Ein 3. Teil des II. Bandes (Gleichgewichte der Elektrolyte u. s. w.) wird dann noch folgen und das klassische Werk abschlieſsen, von welchem leider nun schon lange der I. Band und des II. Bandes 1. Teil vergriffen und selbst für das doppelte Geld nicht zu haben sind. *F. W. Küster.*

Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis, von R. Lüpke. 3. Auflage. XII u. 286 Seiten mit 77 Fig. und 28 Tabellen. (Berlin, bei J. Springer.)

Die neue Auflage dieses in seiner Art trefflichen Buches ist gegen die vorhergehende um 100 Seiten gewachsen. Der Verf. hat es in der bekannten, geschickten Weise verstanden, auch die allerneuesten Errungenschaften der Wissenschaft für sein Buch nutzbar zu machen. Namentlich haben die zahlreichen, ebenso lehrreichen, wie eleganten Vorlesungsversuche, denen das Buch in erster Linie seine Erfolge verdankte, wieder eine nicht unbeträchtliche und glücklich gewählte Vermehrung erfahren.

F. W. Küster.

The Elements of Physical Chemistry, by J. Livingston R. Morgan. 299 Seiten. (New-York, John Wiley and Sons.)

Der Verf. hat in hervorragend geschickter Weise die Aufgabe gelöst, in gedrängter Form die gegenwärtigen Lehren der physikalischen Chemie und deren noch zu wenig beachteten Einfluſs auf die Nachbargebiete darzustellen. *F. W. Küster.*

Über langsame Verbrennung, von G. Bodländer. 104 Seiten. (Stuttgart, bei F. Enke als 11. und 12. Heft des III. Bandes der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge; Preis Mk. 2.)

Die sehr lesenswerte Arbeit behandelt den Gegenstand in ausfürlichster und fesselnder Weise. Nicht nur die sehr zahlreichen Thatsachen

und Einzelbeobachtungen werden mitgeteilt, sondern auch die zur Erklärung der Erscheinungen aufgestellten Theorien, wozu der Verf. sehr viel Neues beigesteuert hat. *F. W. Küster.*

Franz von Kobell's-Lehrbuch der Mineralogie in leichtfaſslicher Darstellung, 6. Auflage von K. Oebbeke und E. Weinschenk. VII u. 338 Seiten, 301 Abbildungen im Text. (Leipzig, bei Fr. Brandstetter; Preis geh. Mk. 6, geb. Mk. 6.65.)

Die vorliegende 6. Auflage des bekannten Lehrbuches ist vollständig umgearbeitet und legt besonderen Wert auf die Angaben über das Vorkommen der Mineralien, über ihre technische Verwendung, über das Ausbringen der Metalle aus den Erzen u. s. w. *F. W. Küster.*

Die Kaliindustrie in ihrer Bedeutung und Entwickelung, von H. Passmann. 2. Auflage. (Staſsfurt, 1899 III u. 120 Seiten; Preis Mk. 3.60.)

Methoden zur Bestimmung des Perchlorats im Chilesalpeter des Handels, in Salpetermineralien und in Salpetermutterlaugen. (Tübingen, 1899; Preis Mk. 0.60.)

Traité d'Analyse chimique quantitative par l'Électrolyse. VI u. 304 Seiten mit 96 Abbildungen. (Paris, 1899; Preis Mk. 7.50.)

Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. Übersichtliche Darstellung aller Methoden der gewerblichen Metallgewinnung, eingeleitet durch eine ausführliche Schilderung aller in Betracht kommenden Eigenschaften der Metalle und ihrer Verbindungen, von E. F. Dürre. 2. Hälfte. IX u. 217 Seiten mit 1 Porträt und 81 Abbildungen. (Halle, 1899; Preis Mk. 16.)

Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, von J. D. van der Waals. Teil I. VII u. 1182 Seiten mit 2 Tafeln. (Leipzig, 1899; Preis Mk. 4.)

Reform chemischer und physikalischer Berechnungen, von C. J. T. Hanssen. XVI u. 71 Seiten. (München, Albert Langen.)

Die Deutschen Chemischen Fabriken im Besitze von Alkaligesellschaften. Statistisches Jahrbuch im Betriebsjahre 1897/98. 172 Seiten. (Leipzig, Verlag für Börsen- und Finanzlitteratur; Preis geb. Mk. 3.)

Chemisches Taschenbuch für 1899. Im Auftrage des Berliner Bezirksvereins Deutscher Chemiker herausgegeben von F. Peters. 191 Seiten. (Berlin.)

Wilhelm Eisenlohr, ein Gedenkblatt zu seinem 100. Geburtstage am 1. Jänner 1899. Vortrag von G. W. A. Kahlbaum. 47 Seiten. (Karlsruhe, G. Braun's Hofbuchdruckerei.)

Über die Löslichkeit einiger Metallnitrate.

Von

ROBERT FUNK.

Mit 1 Figur im Text.

Die Vergleichung der Löslichkeit verschiedener Salze in Wasser würde wesentlich einfacher sein, wenn dieselben sämtlich in wasserfreiem Zustande stabil wären; bekanntlich enthalten sie aber zum grofsen Teil Krystallwasser, welches die Löslichkeit beeinflufst, und die grofse Mannigfaltigkeit, welche sich in der stöchiometrischen Menge des gebundenen Wassers zeigt, ist der Vergleichung besonders hinderlich. Bei den mangelhaften Kenntnissen, die wir über die Löslichkeit der Salzhydrate besitzen, ist es natürlich, dafs man dieselben zunächst in Gruppen zusammenfafst, deren einzelne Glieder chemisch als zusammengehörig zu betrachten sind; zu dieser Zusammengehörigkeit gehört in erster Linie die stöchiometrische Gleichheit im Gehalt des Krystallwassers. Das bekannteste Beispiel für derartige Gruppen bilden die Vitriole, welche bereits im erwähnten Sinne, wenn auch nicht erschöpfend, von ETARD[1] bearbeitet worden sind; viele von ihnen krystallisieren mit 7 Mol. Wasser, nur diese sind einander analog; andere haben bei gewöhnlicher Temperatur einen geringeren Wassergehalt und werden erst bei tieferen Temperaturen, wo sie denselben bis auf 7 Mol. ergänzen, mit den ersteren Hydraten vergleichbar.

Die Metalle der Vitriolreihe oder die Zink-Eisengruppe fordert zu weiteren Versuchen nach dieser Richtung auf. In dieser Mitteilung soll von ihren Nitraten die Rede sein, welche besonders leicht löslich sind, deren Löslichkeit aber bisher nicht bestimmt worden ist.

[1] *Compt. rend.* **106**, 206, 740.

Die Nitrate vom Magnesium, Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt und Kupfer eignen sich zur Vergleichung insofern noch besser als die Sulfate, als sie sämtlich bei mittleren Temperaturen als Hydrate mit 6 Mol. Wasser auftreten; man hat daher keinen Grund, an der Analogie ihrer molekularen Konstitution zu zweifeln. Es handelt sich also um die Verbindungen:

$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$	Schmelzpunkt	90°.
$Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$	„	36.4°.
$Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$	„	25.8°.
$Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$	„	60.5°.
$Co(NO_3)_2 + 6H_2O$	„	56°.
$Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$	„	56.7°.
$Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$	„	26.4°.

Die Löslichkeit dieser Hydrate wird bis zu den Temperaturgrenzen ihrer Bestimmbarkeit verfolgt, und es werden insbesondere auch die Ursachen ins Auge gefafst, welche etwaigen Unterbrechungen der Kurven zu Grunde liegen.

I. Magnesiumnitrat.

Das Hydrat, **$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$**, welches man durch Krystallisation aus einer übersättigten Lösung erhält, bildet Krystalle des monoklinen Systems, welche bei 90° schmelzen. Versucht man durch Eindunsten oberhalb 90° zu einem wasserärmeren Salz zu gelangen, so bleibt die Lösung lange klar, es entsteht aber nach einigen Tagen ein Brei, welcher schwer lösliches basisches Salz enthält. Die dauernde Erwärmung des geschmolzenen Salzes ist also mit einem Verlust an Salpetersäure verbunden.

Ditte[1] beschreibt ein Hydrat mit 3 Mol. Wasser, welches er durch vorsichtiges Erhitzen als glasartige Masse erhalten hat, und ferner ein krystallinisches Hydrat mit 2 Mol. Wasser, unter Anwendung von Salpetersäure erhalten; es ist mir indes nicht gelungen, diese Salze herzustellen.

Das Magnesiumnitrat mit 6 Mol. Wasser verwitterte bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure und entliefs innerhalb einiger Tage 15.9 % Wasser. Auch mit Hilfe dieses getrockneten Produktes wurde versucht, ein wasserärmeres Hydrat zu gewinnen; zu dem Zwecke wurde dasselbe mit dem gewöhnlichen Hexahydrate gemischt und im verschlossenen Rohr auf etwas über 90° erhitzt. Das Ge-

[1] *Compt. rend.* 89, 641.

misch schmolz und blieb bei 90° klar, auch bei Anwendung eines grofsen Überschusses an entwässertem Salz wurde kein anderes Resultat erzielt. Dagegen zeigte es sich, dafs die drei für den Versuch angewendeten geschmolzenen Gemische, von denen das erste 63.14 %, das zweite 65.67 % und das dritte 67.55 % wasserfreies Salz enthielt, bei langsamem Abkühlen Krystalle des Hexahydrats (Schmelzpunkt 90°) ausschieden, welche sich bei geringer Temperatursteigerung wieder auflösten. Es ist somit auch auf diesem Wege nicht geglückt, ein definiertes wasserärmeres Hydrat zu gewinnen.

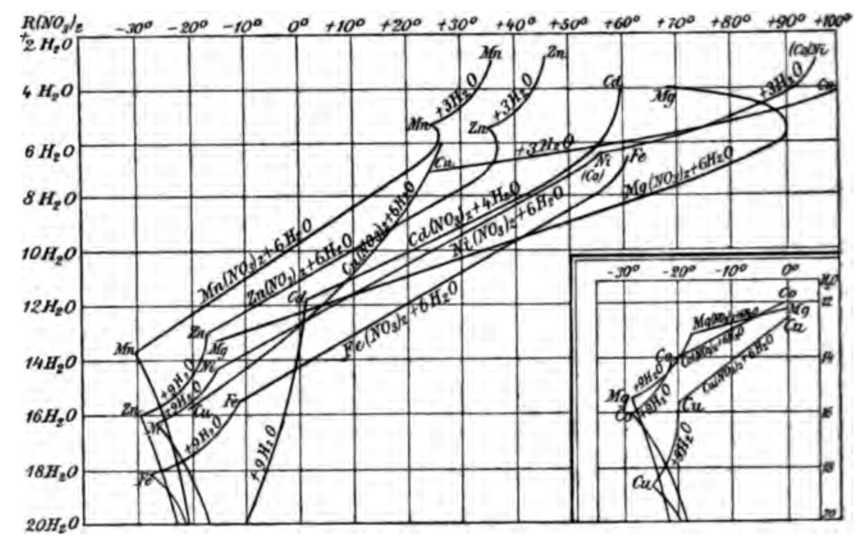
Bei den Bestimmungen der Löslichkeit des Hydrats $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ wurde die Sättigung durch kräftiges 1—2 stündiges Schütteln von ungesättigter Lösung mit einem Überschufs von feingepulvertem Salz erreicht; der Gehalt der gesättigten Lösung wurde durch Wägen des beim Eindampfen und Glühen erhaltenen Magnesiumoxyds ermittelt. Die gesättigten Lösungen enthielten:

Temperatur	Prozente der Lösung an $Mg(NO_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$	
		Gefunden	Interpoliert
−18°	38.03	13.43	13.430
− 4.5°	39.50	12.63	12.559
0°	39.96	12.38	12.269
+18°	42.33	11.23	11.108
+40°	45.87	9.73	9.690
+80°	53.69	7.11	7.110
+90°	57.81	6.00 Schmpkt.	—

Die Kurve für die Löslichkeit des Magnesiumnitrats (siehe Figur) wächst beinahe geradlinig mit der Temperatur, bis sie von etwa 85° ab sich scharf nach oben krümmt und bei 90° (im Schmelzpunkt) vertikal endigt. Zwischen − 18° und + 80° lassen sich die gesättigten Lösungen mit grofser Annäherung ausdrücken durch die Formel $Mg(NO_3)_2 + (12.269 - 0.06449\,t)H_2O$; die so berechneten Werte sind den beobachteten an die Seite gestellt.

Weiter oben ist erwähnt worden, dafs das geschmolzene Hexahydrat wasserfreies Salz aufzulösen vermag und beim Abkühlen dafür wiederum Krystalle des Hexahydrats abscheidet; es liegen hier also Lösungen des letzteren vor von einer noch gröfseren Konzentration, als sie dem geschmolzenen Hydrate entspricht. Für die Temperaturen, bei welchen die ausgeschiedenen Krystalle sich während


des Rührens soeben wieder auflösten, sind die Lösungen als gesättigt zu betrachten.



Die obige Löslichkeitstabelle für das Hexahydrat bedarf also noch folgender Ergänzung:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Mg(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$:
89°	63.14	4.81
77.5°	65.67	4.31
67°	67.55	3.95

Für ein ansehnliches Temperaturintervall lassen sich also zwei verschiedene gesättigte Lösungen des Hydrats herstellen, die eine mit Hilfe von Wasser, die andere mit Hilfe von wasserfreiem Salz.

Die Kurve, welche die letzteren Werte bezeichnet, erscheint als eine rückläufige Fortsetzung der gewöhnlichen Löslichkeitskurve, mit welcher sie der der Schmelztemperatur entsprechende Punkt verbindet.

Derartige rückläufige Kurven sind neuerdings mehrfach festgestellt worden, zuerst mit Sicherheit von Bakhuis Roozeboom[1] bei Hydraten des Eisenchlorids, selten jedoch für ein so grofses Temperaturintervall. Meist wird dem rückläufigen Teil der Löslichkeitskurven sehr bald ein Ziel gesetzt, weil derselbe durch die Löslichkeitskurve des nächsten wasserärmeren Hydrats gekreuzt wird und

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **10**, 477.

daher in seinem weiteren Verlauf labile Gleichgewichtszustände darstellen würde. Im vorliegenden Falle ist für die weite Verfolgung des rückläufigen Teiles der Kurve gerade der Umstand günstig, dafs ein hypothetisches wasserärmeres Hydrat schwierig zu gewinnen ist. Der Endpunkt der Kurve würde der Temperatur entsprechen, bei welcher das wasserfreie Magnesiumnitrat sein Hydrat nicht mehr aufzulösen vermag. Die Versuche zur Weiterführung der Kurve scheitern jedoch an der Zersetzbarkeit des wasserfreien Nitrats.

Wie aus der Tabelle der Löslichkeitsbestimmungen ersichtlich, ist die Kurve für das Hexahydrat bis — 18° herab verfolgt worden. Bei dieser Temperatur schied sich aus der klaren übersättigten Lösung beim Reiben mit einem Glasstabe stets das Hexahydrat aus; unterhalb dieser Temperatur aber bildete sich ein krystallinisches Pulver, dessen Löslichkeitsbestimmungen Werte ergaben, die nicht auf der Verlängerung der alten Kurve lagen, sondern der Kurve eines neuen wasserreicheren Hydrats angehörten.

Die Zusammensetzung dieses Hydrats ist nach der Analyse als **$Mg(NO_3)_2 + 9H_2O$** anzunehmen.

Berechnet		Gefunden
für $Mg(NO_3)_2 + 10H_2O$	für $Mg(NO_3)_2 + 9H_2O$	
54 88 % H_2O	52.26 % H_2O	54.03 % H_2O

Dafs der Wassergehalt höher gefunden worden ist, als dem Hydrat nach der Berechnung zukommt, erklärt sich daraus, dafs die dem Salze anhaftende Mutterlauge durch Absaugen nicht völlig entfernt werden kann. Wie ich bei der Untersuchung des entsprechenden Nickelnitrats gefunden habe, wird man für die Menge der anhaftenden Mutterlauge ungefähr 10 % in Anrechnung bringen. Es erniedrigt sich dann der gefundene Wassergehalt des Magnesiumnitrats auf 52.9 %.

Die für die Löslichkeitsbestimmungen für dieses Hydrat notwendigen konstanten Bäder für niedrige Temperaturen bestanden aus Chlorcalcium-Kältemischungen in Glasgefäfsen, die zunächst mit einem starken trockenen Filzmantel und dann weiter von einer Schicht Kochsalz-Kältemischung umgeben waren. Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Mg(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$:
−23°	35.44	15.02
−20.5°	36.19	14.50
−18°	38.03	13.43

Die Kurve nimmt im Vergleich zu der Kurve des Hexahydrats einen steil abfallenden Verlauf. Der kryohydratische Punkt für das Hydrat liegt etwa bei —29°; hier mufs also die Kurve mit der Löslichkeitskurve von Eis in Magnesiumnitratlösungen zusammenstofsen.

Die Punkte dieser Gefrierpunktskurve wurden in der Weise ermittelt, dafs Lösungen von bekanntem Gehalt durch Abkühlen und Rühren mit einem Glasstabe zur Eisausscheidung gebracht und nun bei vorsichtiger Erwärmung die Temperaturen beobachtet wurden, bei denen sich die letzten Anteile des Eises gerade wieder auflösten. Es wurden folgende Daten gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Mg(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$:
−17°	25.92	23.56
−22°	29.13	20.05
−26°	32.60	17.04

II. Zinknitrat.

Das gewöhnliche Zinknitrat. $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$, krystallisiert bei Zimmertemperatur in Form von wasserhellen vierseitigen Säulen. Es schmilzt, wie bereits ORDWAY[1] gefunden hat, bei 36.4° und ist sehr zerfliefslich. Erhitzt man das geschmolzene Salz längere Zeit auf 100°[2], so erhält man, wie beim Magnesiumnitrat, basisches Salz, ohne dafs sich wasserärmeres neutrales Salz ausgeschieden hätte, ebenso entsteht, wie ORDWAY[3] angiebt, nach längerem Sieden des geschmolzenen Hydrats beim Erkalten eine glasartige Masse, welche basisches Salz enthält.

Liefs man das Hexahydrat über Schwefelsäure stehen, so verwitterte es und verlor in 8 Tagen 12°/₀ Wasser, der Rückstand war in Wasser leicht löslich und verhielt sich neutral; durch monatelanges Stehen über Schwefelsäure war der Verwitterungs-

[1] *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [2] 27, 14. *J.* 1859, 113.

[2] VOGEL und REISCHAUER, *N. Jahresber. Pharm.* 11, 137.

[3] l. c.

prozeſs aber noch weiter fortgeschritten, das Salz enthielt nur noch die Hälfte seines ursprünglichen Wassergehaltes, doch zeigte es sich, daſs gleichzeitig eine Zersetzung eingetreten war. Salpetersäure war fortgegangen und basisches Salz zurückgeblieben; dasselbe war kenntlich an seiner Schwerlöslichkeit in Wasser.

Dies ist eine Erscheinung, welche bei sämtlichen von mir untersuchten Nitraten wiederkehrt, daſs nämlich mit dem Verlust von Wasser bei dem einen Salz langsam, bei dem anderen schnell eine Zersetzung eintritt; bei dem Zinknitrat wurde dies erst merklich nach dem Austritt von etwa 2 Mol. Wasser, der Rückstand verhielt sich jedoch nicht wie ein einheitliches Tetrahydrat, sondern stellte offenbar ein Gemenge dar.

Schmilzt man dies Gemenge mit Krystallen des Hexahydrats bei 37° zusammen und kühlt dann rasch auf etwa 30° ab, so scheiden sich einige Krystalle des gewöhnlichen Hydrats aus; das entstandene Gleichgewicht ist jedoch ein labiles, denn hält man die Lösung nur wenige Minuten auf der angegebenen Temperatur, so wird sie fest. Steigert man aber die Temperatur auf 34°, so verschwinden die Krystalle, und an ihre Stelle treten neue, welche ein bisher nicht beobachtetes wasserärmeres Salz darstellen. Dasselbe konnte von der Lösung isoliert werden, es verhielt sich neutral, war in Wasser leicht löslich und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $\mathbf{Zn(NO_3)_2 + 3H_2O}$.

Berechnet für $Zn(NO_3)_2 + 4H_2O$	Berechnet für $Zn(NO_3)_2 + 3H_2O$	Gefunden
27.58 % H_2O	22.22 % H_2O	24.4 % H_2O

Der beschriebene Versuch lehrt, daſs die Löslichkeitskurve des Hexahydrats ebenso wie diejenige des Magnesiumsalzes jenseit des Schmelzpunktes eine nachweisbar rückläufige Fortsetzung hat, und daſs dieser rückläufige Ast von der Kurve des Trihydrats durchschnitten wird.

Die Darstellung des Trihydrats (in nicht ganz reinem Zustande) gelingt auch, wenn man das geschmolzene Hexahydrat mehrere Tage einer Temperatur von 37—40° aussetzt. Es scheiden sich kleine Nadeln aus; dieselben wurden bei derselben Temperatur abfiltriert, rasch zwischen Flieſspapier abgepreſst und nach kurzem Trocknen bei 37° analysiert. Sie ergaben einen Wassergehalt von

21.9 %. Da der berechnete Wassergehalt etwas höher als der gefundene ist, so scheint die getrocknete Substanz bereits etwas basisches Salz enthalten zu haben.

Das Trihydrat kann ferner dadurch erhalten werden, dafs man Zinknitrat unter Zusatz von wenig Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt und den erhaltenen Syrup über Schwefelsäure stehen läfst. Es krystallisieren bald strahlenförmig geordnete Gruppen von Nadeln, deren Analyse einen Wassergehalt von 23.3 % ergab. Die Nadeln schmelzen bei 45.5° und setzen sich an der Luft sehr bald durch Wasseraufnahme in das gewöhnliche Hexahydrat um; an feuchter Luft zerfliefsen sie.

Versuche, durch Abdunsten über 45.5° noch wasserärmeres Salz zu gewinnen, scheiterten an dem gleichzeitigen Entweichen von Salpetersäure.

Die Löslichkeitskurve für das Hydrat $\mathbf{Zn(NO_3)_2 + 6H_2O}$ wurde durch folgende Bestimmungen ermittelt:

Temperatur	Prozente der Lösung an $Zn(NO_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Zn(NO_3)_2$	
		Gefunden	Interpoliert
−18°	44.63	13.05	13.05
−15°	45.26	12.73	12.719
−13°	45.51	12.60	12.49
−12°	45.75	12.48	12.39
0°	48.66	11.10	11.06
+12.5°	52.00	9.71	9.68
+18°	53.50	9.14	9.07
+25°	55.90	8.30	8.30
+36.4°	63.63	6.00 Schmpkt.	—
+36°	64.73	5.73	—
+33.5°	65.83	5.46	—

Ähnlich wie bei dem Magnesiumnitrat nimmt auch hier die Löslichkeit proportional der Temperatur zu; zwischen − 18° und + 25° entspricht die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen der Formel $Zn(NO_3)_2 + (11.062—0.11046\,t)H_2O$.

Das Trihydrat, $\mathbf{Zn(NO_3)_2 + 3H_2O}$, ergab folgende, einer stark gekrümmten Kurve entsprechenden Löslichkeiten:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Zn(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Zn(NO_3)_2$:
+37°	66.38	5.33
+40°	67.42	5.08
+41°	68.21	4.90
+43°	69.26	4.67
+45.5°	77.77	3.00 Schmpkt.

Die Kurve schneidet den rückläufigen Teil der Kurve des Hexa-
'drats zwischen 34 und 36.4°.

Ebenso wie das Magnesiumnitrat erscheint auch das Zinknitrat
ıi tiefen Temperaturen noch in einer neuen wasserreicheren sta-
len Modifikation. Dieselbe ist bei Abkühlung von Zinknitratlösung
.f etwa −20° leicht zu erhalten. Der beste Weg, zu dem Hydrat
. gelangen, ist die Herstellung von Kryohydrat aus übersättigter
ösung; der kryohydratische Punkt liegt bei −29°, schmelzt
an das Kryohydrat unter geringem Erwärmen, so zerfliefst das
is und hinterläfst das Salzhydrat in Form körniger Kryställchen.
ie Verbindung kann durch Absaugen isoliert werden, geht aber
hon gegen −17° unter teilweiser Schmelzung in das Hexahydrat
er. Ihre Zusammensetzung ist $Zn(NO_3)_2 + 9H_2O$.

Berechnet für $Zn(NO_3)_2 + 10H_2O$	Berechnet für $Zn(NO_3)_2 + 9H_2O$	Gefunden
48.78 % H_2O	46.15 % H_2O	47.05 % H_2O

Die Löslichkeitsbestimmungen dieses Hydrats ergaben folgende
aten:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Zn(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Zn(NO_3)_2$:
−25°	40.12	15.70
−22.5°	40.75	15.30
−20°	42.03	14.51
−18°	43.59	13.62

Bei −29° stöfst die Kurve mit der Gefrierpunktskurve
ısammen, für welche folgende Punkte bestimmt wurden.

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Zn(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Zn(NO_3)_2$:
−16°	30.00	24.55
−23.5°	35.00	19.54
−29.5°	39.65	16.02
−34°	42.85	14.03

Man sieht, daſs die Eiskurve über den kryohydratischen Punkt hinaus zu verfolgen ist, was bei Abwesenheit von Krystallen des Hydrats durch Einsäen von Eis ohne Mühe bewerkstelligt werden kann.

Aus der Kurvenzeichnung ist ersichtlich, daſs der Schnittpunkt der Kurve des wasserreichen Hydrats und der Kurve des Hexahydrats bei etwa -17.5^0 liegt.

III. Mangannitrat.

Dasselbe krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur als $\mathbf{Mn(NO_3)_2 + 6H_2O}$. Die Krystalle stellen monokline Nadeln dar, welche, wie schon ORDWAY[1] angegeben hat, bereits bei 25.8^0 schmelzen. Das geschmolzene Salz beginnt bei 130^0 zu sieden und trübt sich bald unter Ausscheidung von Mangansuperoxyd.

Die Zersetzlichkeit des Salzes zeigt sich auch bei dem Versuch, die konzentrierte Lösung auf dem Wasserbade einzudampfen, es scheidet sich ebenfalls Mangansuperoxyd aus. Selbst bei 45^0 zersetzen sich die geschmolzenen Krystalle allmählich.

Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt die Zersetzung nicht so leicht auf; man kann eine mit Salpetersäure versetzte Lösung auf dem Wasserbade ziemlich weit eindampfen, dieselbe ergiebt dann beim Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuum schwach rötliche Nadeln, welche bei 35.5^0 schmelzen und bei der Analyse sich als $\mathbf{Mn(NO_3)_2 + 3H_2O}$ erweisen.

Berechnet für $Mn(NO_3)_2+4H_2O$	Berechnet für $Mn(NO_3)_2+3H_2O$	Gefunden
28.68 % H_2O	23.17 % H_2O	25.10 % H_2O

SCHULTZ-SELLACK[2] hat dasselbe Salz aus der Lösung in konzentrierter Salpetersäure im Vakuum erhalten. Das Hexahydrat verwittert über Schwefelsäure und entläſst nach und nach in etwa acht Tagen 12.5 % Wasser. Dies getrocknete Produkt zerflieſst beim Erhitzen auf 33^0 und hinterläſst Krystalle, welche offenbar das Salz mit 3 Mol. Wasser vorstellen; bei 34^0 lösen sich auch diese Krystalle auf, die Schmelze ist jetzt als eine gesättigte Lösung des Trihydrats aufzufassen.

[1] *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [2] 27, 14.

[2] *Zeitschr. Chem.* 1870, 646.

Schon bei dem über Schwefelsäure getrockneten Mangannitrat zeigt sich deutlich eine Neigung zur freiwilligen Zersetzung; eine Probe dieses Salzes, welche in einem zugeschmolzenen Rohr mehrere Monate aufbewahrt wurde, roch beim Öffnen des Rohres deutlich nach Untersalpetersäure und enthielt Mangansuperoxyd. Die Zersetzung entspricht vermutlich dem Schema:

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + N_2O_4.$$

Die gesättigten Lösungen des Hexahydrats enthielten:

Temperatur	Prozente der Lösung an $Mn(NO_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Mn(NO_3)_2$	
		Gefunden	Interpoliert
-29^0	42.29	13.57	13.57
-26^0	43.15	13.11	13.18
-21^0	44.30	12.50	12.52
-16^0	45.52	11.91	11.86
-5^0	48.88	10.40	10.42
0^0	50.49	9.75	9.76
$+11^0$	54.50	8.31	8.31
$+18^0$	57.33	7.40	7.40
$+25.8^0$	62.37	6.00 Schmpkt.	—

Auch hier ist die Kurve, und zwar zwischen -29^0 und $+18^0$, fast geradlinig. Die Zusammensetzung der gesättigten Lösung entspricht der Formel $Mn(NO_3)_2 + (9.763 + 0.13128\,t)H_2O$. Aus einer geschmolzenen Mischung des Hexahydrats und des über Schwefelsäure getrockneten Salzes, welche einen Wassergehalt von 34.08 % oder 5.35 Mol. aufwies, krystallisierte beim geringen Abkühlen das Hexahydrat; erwärmt man dann langsam unter Umrühren, so lösen sich bei 25.5°, also nur wenig unter dem Schmelzpunkt, die Krystalle wieder auf. Der so gefundene Löslichkeitspunkt liegt auf dem rückläufigen Teil der Kurve des Hexahydrats.

Für das Trihydrat ergaben die Löslichkeitsbestimmungen folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Mn(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Mn(NO_3)_2$:
$+27^0$	65.66	5.21
$+29^0$	66.99	4.90
$+30^0$	67.38	4.82
$+34^0$	71.31	4.01
$+35.5^0$	76.82	3.00 Schmpkt.

Der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven für das Hexahydrat und das Trihydrat liegt bei etwa +25°.

Während bei dem Hexahydrat des Magnesium- und Zinknitrats das Gleichgewicht zwischen Salz und Lösung nur bis —18° stabil war, konnte die Löslichkeit des entsprechenden Mangansalzes bis —29° verfolgt werden, ohne dafs sich eine Andeutung für die Existenz eines wasserreicheren stabilen Hydrats gezeigt hätte.

Um die Frage zu entscheiden, ob überhaupt ein wasserreicheres Hydrat zu isolieren ist, wurde die Gefrierpunktskurve und der kryohydratische Punkt bestimmt.

Die Werte für die Gefrierpunktskurve sind folgende:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Mn(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Mn(NO_3)_2$:
−15.5°	29.30	24.01
−20°	32.98	20.20
−30°	41.70	13.91

Der kryohydratische Punkt, der auf dieser Gefrierpunktskurve liegen mufs, wurde aber erst bei —36° gefunden.

Nach der Kurvenzeichnung schneidet also die Eiskurve die Kurve des Hexahydrats bei —30° und endet erst jenseits dieses Punktes bei —36°, wo sich vermutlich die Kurve eines wasserreicheren Salzes abzweigt. Hierdurch würde angedeutet sein, dafs das vermutete wasserreichere Hydrat während seiner ganzen Existenz einem labilen Zustand entsprechen würde, etwa so wie das kürzlich[1] aufgefundene Heptahydrat des Kadmiumsulfats. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs es sich bei dem Mangannitrat ebenso wie in den bereits erwähnten Fällen um eine Modifikation mit 9 Mol. H_2O handelt; bei der Schwierigkeit der Isolierung ist jedoch kein experimenteller Beleg dafür vorhanden.

IV. Eisennitrat.

Die Herstellung des Eisenoxydulnitrats ist wegen der aufserordentlich grofsen Neigung desselben, sich zu oxydieren, mit Schwierigkeiten verknüpft. Die in den Lehrbüchern angegebenen Wege führen sämtlich zu sehr verdünnten Lösungen, deren Konzentration unter Ausschlufs von Oxydation kaum möglich ist, so z. B. die Auflösung von Eisen oder Schwefeleisen in sehr verdünnter, gekühlter Salpetersäure oder die Umsetzung der Lösungen von Eisensulfat und Baryum-

[1] Mylius und Funk, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1897**, 824 ff.

nitrat, welch letzteres bekanntlich ziemlich schwer löslich ist. Die Anwendung von Baryumnitrat als ein mit Wasser angerührter Brei ergiebt keine vollständige Umsetzung; dagegen hat sich statt dessen die Anwendung von Bleinitrat für die Herstellung von Eisenoxydulnitrat sehr gut bewährt. Das Bleinitrat wurde unter Zusatz von verdünntem Alkohol mit der äquivalenten Menge Eisensulfat zusammengerieben, und der alkoholische Auszug in flachen Schalen an der freien Luft zur Verdunstung des Alkohols aufgestellt. Man erhält leicht die Krystalle des Eisennitrats in hellgrünen rhombischen Tafeln, welche kaum Spuren von Blei und Schwefelsäure enthalten.

Nach der Analyse kommt dem Salz die Formel $Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$ zu.

Berechnet		Gefunden
für $Fe(NO_3)_2 + 7H_2O$	für $Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$	
41.17 % H_2O	37.5 % H_2O	38.42 % H_2O

Das Salz ist aufserordentlich zersetzlich, man kann es bei Zimmertemperatur nicht länger als 1—2 Tage ohne starke Braunfärbung aufbewahren. Bei 0° ist es wesentlich haltbarer, doch tritt auch hier schliefslich Oxydation ein. Hat dieselbe erst einmal an irgend einem Punkte angefangen, so pflanzt sie sich rasch durch die ganze Masse fort. Spuren von Untersalpetersäure reichen hin, die Zersetzung einzuleiten. Überzieht man den Boden einer Glasschale mit einer dünnen Schicht Eisennitrat und betupft eine Stelle des Salzes mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure, so sieht man die Zersetzung sofort unter Gasentwickelung eintreten und sich rasch nach allen Seiten hin ausbreiten; farblose Salpetersäure besitzt diese Wirkung nicht. Die Zersetzung von einem Punkt aus tritt mitunter scheinbar von selbst auf, und man kann dann den noch nicht infizierten Rest des Salzes nur durch schleunige Isolierung retten. Das Zersetzungsprodukt, durch langsame Oxydation der grünen Krystalle erhalten, stellt dunkelrote, durchscheinende Massen dar.

Das Stehenlassen über Schwefelsäure leitet in wenigen Minuten die Zersetzung des Salzes ein. Die Zerstörung des Salzes kann also offenbar auch durch Entziehung von Wasser herbeigeführt werden, welche bei analogen Salzen zur Bildung basischer Salze führt; hier könnte freies Eisenoxydul auftreten, welches, wie bekannt, der Oxydation besonders leicht zugänglich ist. Von den hier zu

besprechenden Salzen ist das Eisennitrat am leichtesten zersetzlich, darauf folgt das Mangannitrat; die übrigen Salze, deren Metall nur eine Oxydationsstufe ergiebt, sind beständiger.

Trotz dieser grofsen Zersetzlichkeit kann man mit einer kleinen Menge den Schmelzpunkt bestimmen; derselbe liegt bei 60.5°, das geschmolzene Salz aber zersetzt sich, nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, sofort unter Gasentwickelung. Es erscheint mithin auch unmöglich, ein wasserärmeres Hydrat zu gewinnen.

Über die Löslichkeit des Eisennitrats in Wasser finden sich in der Litteratur Angaben von Ordway,[1] welche für 0° mit meinen Beobachtungen übereinstimmen; bei höheren Temperaturen fand ich jedoch etwas höhere Werte als Ordway.

Temperatur	Prozente der Lösung an $Fe(NO_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Fe(NO_3)_2$ Gefunden	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Fe(NO_3)_2$ Interpoliert	Ordway fand Prozente der Lösung an $Fe(NO_3)_2$
− 9°	39.68	15.21	15.21	—
0°	41.53	14.09	14.20	41.67
+18°	45.14	12.16	12.17	—
+24°	46.51	11.50	11.50	—
+25°	—	—	—	44.44
+50°	—	—	—	46.94
+60.5°	62.50	6.00 Schmpkt.	—	—

Zwischen −9° und +24° entspricht der Verlauf der Kurve ungefähr der Formel $Fe(NO_3)_2 + (14.198 - 0.11242t)H_2O$ für die gesättigten Lösungen.

Bei tiefen Temperaturen ist analog den anderen Nitraten auch vom Eisennitrat eine wasserreiche Modifikation, $Fe(NO_3)_2 + 9H_2O$, leicht zu fassen.

Berechnet für $Fe(NO_3)_2 + 10H_2O$	Berechnet für $Fe(NO_3)_2 + 9H_2O$	Gefunden
50.00 % H_2O	47.37 % H_2O	48.50 % H_2O

Die Löslichkeitsbestimmungen dieses Hydrats ergaben folgende Werte:

---

[1] *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [2] **40**, 325.

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Fe(NO_3)_3$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Fe(NO_3)_3$:
-27^0	35.66	18.05
-21.5^0	36.10	17.71
-19^0	36.56	17.35
-15.5^0	37.17	16.91

Die Kurve schneidet also die Kurve des Hexahydrats bei etwa -12^0. Sie zeigt, wie die Kurven der anderen entsprechenden Nitrate, einen steil abfallenden Verlauf und endigt im kryohydratischen Punkt bei -28^0; für die hier einsetzende Eiskurve wurde gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Fe(NO_3)_3$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Fe(NO_3)_3$:
-14.5^0	29.76	23.62
-19^0	32.36	20.91
-21^0	33.33	20.01

V. Kobaltnitrat.

Das Kobaltnitrat krystallisiert aus übersättigter Lösung bei Zimmertemperatur in monoklinen Tafeln von der Zusammensetzung **$Co(NO_3)_3 + 6H_2O$**. Es ist nur wenig zerfliefslich. Über Schwefelsäure verwittert es und giebt nach FRÉMY 1 Mol. Wasser ab; ich fand jedoch in 8 Tagen eine Abnahme von 12.4 % oder etwa 2 Mol. Wasser, ohne dafs merklich ein Verlust von Salpetersäure entstanden war; ein Hydrat von der Zusammensetzung $Co(NO_3)_2 + 4H_2O$ zu isolieren, gelang aber nicht.

Das Hexahydrat schmilzt nach TILDEN bei 38^0, nach ORDWAY bei 56^0; diesen letzten Schmelzpunkt habe auch ich gefunden, wenn die Bestimmung im Kapillarrohr ausgeführt wird; wendet man mehr Substanz an, so tritt bei langsamer Erwärmung die Umwandlung in ein wasserärmeres Hydrat schon unterhalb des Schmelzpunktes ein, und man erhält dann bei 56^0 eine gesättigte Lösung des wasserärmeren Salzes und als Bodensalz einen Teil des letzteren, welcher sich erst bei 62^0 auflöst. Man hat also unterhalb des Schmelzpunktes des Hexahydrats einen Schnittpunkt der Löslichkeitskurven beider Hydrate zu erwarten.

Zur Herstellung des bisher noch nicht beobachteten wasserärmeren Hydrats kann man mit Vorteil von dieser Umsetzung des Hexahydrats bei seinem Schmelzpunkt Gebrauch machen. Das in der Schmelze ausgeschiedene Krystallpulver wird durch einen Platinkonus mit Hilfe einer passenden, auf 56^0 erwärmten Saugvorrichtung abfiltriert, zwischen erwärmtem Filtrierpapier geprefst

und bei etwa 60° auf Filtrierpapier getrocknet; beim Trocknen kommt es zuweilen vor, dafs sich das Filtrierpapier an den Stellen, wo es mit Lösung vollgesogen ist, durch Zersetzung des Nitrats selbst entzündet.

In grofsen rhombischen Tafeln erhält man das Salz, wenn man das geschmolzene Hexahydrat längere Zeit bei 70—74° der Verdunstung überläfst.

Die Zusammensetzung des Hydrats ist $Co(NO_3)_2 + 3H_2O$.

Berechnet		Gefunden	
für $Co(NO_3)_2 + 4H_2O$	für $Co(NO_3)_2 + 3H_2O$	I.	II.
28.24 % H_2O	22.80 % H_2O	23.22 % H_2O	23.6 % H_2O

Das Trihydrat schmilzt bei 91° und entläfst, den anderen Nitraten entsprechend, kein Wasser mehr ohne gleichzeitige Zersetzung.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen für das Hexahydrat wurden folgende Werte gefunden:

Temperatur	Prozente der Lösung an $Co(NO_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Co(NO_3)_2$	
		Gefunden	Interpoliert
−21°	41.55	14.32	14.32
−10°	43.69	13.11	13.20
− 4°	44.85	12.51	12.59
0°	45.66	12.11	12.18
+18°	49.73	10.30	10.35
+41°	55.96	8.01	8.01
+56°	62.88	6.00 Schmpkt.	—

Der geradlinige Verlauf der Kurve[1] führt zwischen −21° und +41° für die gesättigten Lösungen zur Formel $Co(NO_3)_2 + (12.183 - 0.10177\,t)H_2O$.

Für die Löslichkeit des Trihydrats ergaben sich die Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Co(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Co(NO_3)_2$:
+55°	61.74	6.31
+62°	62.88	6.00
+70°	64.89	5.51
+84°	68.84	4.61
+91°	77.21	3.00 Schmpkt.

[1] Über die graphische Darstellung vergl. $Ni(NO_3)_2$.

Die Kurve zeigt schon bei den tiefen Temperaturen eine schwache Krümmung, welche mit der Temperaturzunahme wesentlich wächst. Der Schnittpunkt beider Kurven liegt bei etwa 55°.

Die Kurve des Hexahydrats ist bis —21° verfolgt worden; bei dieser Temperatur ist das Hydrat noch stabil, und es ist bei derselben nicht möglich, ein wasserreicheres Hydrat zu erhalten. Dies gelingt jedoch auf dem Wege über das Kryohydrat leicht.

Der kryohydratische Punkt liegt bei —29°; beim Aufthauen hinterläfst das Kryohydrat ein Krystallpulver, dessen Löslichkeitsbestimmungen folgende Werte ergaben:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Co(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Co(NO_3)_2$:
—26°	39.45	15.62
—23.5°	40.40	15.02
—20.5°	42.77	13.61

Diese Punkte liegen nicht auf der Verlängerung der Kurve des Hexahydrats, sondern gehören der Kurve eines neuen, wasserreicheren Hydrats an, welche die Kurve des Hexahydrats bei etwa —22° schneidet. In seinem Kurvenverlauf ist das neue Hydrat den wasserreichsten Hydraten der anderen hier untersuchten Nitrate sehr ähnlich; es dürfte ihm daher auch die analoge Zusammensetzung $Co(NO_3)_2 9H_2O$ zukommen.

Zur Vervollständigung des Kurvenbildes wurde auch hier die Gefrierpunktskurve bestimmt, für welche die folgenden Werte gefunden wurden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Co(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Co(NO_3)_2$:
—14°	29.49	24.32
—18°	32.85	20.80
—22°	36.35	17.81

VI. Nickelnitrat.

Bei der grofsen Ähnlichkeit von Nickel und Kobalt war hier von vornherein hinsichtlich der Salzhydrate eine weitgehende Analogie zu erwarten. Bei Zimmertemperatur krystallisiert das Nickelnitrat als $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$, und zwar anscheinend isomorph mit dem entsprechenden Kobaltnitrat.

Über Schwefelsäure verliert es in 8 Tagen etwa 12.5 % oder 2 Mol. Wasser, ohne dafs der Verlust damit zum Stillstand gekommen wäre.

Berechnet		Gefunden	
für $Ni(NO_3)_2+10H_2O$	für $Ni(NO_3)_2+9H_2O$	I.	II.
49.7 % H_2O	47.1 % H_2O	49.1 % H_2O	48.4 % H_2O

Für die Eiskurve ergaben die Gefrierpunktsbestimmungen folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Ni(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Ni(NO_3)_2$:
-15^0	30.63	23.00
-18.5^0	33.58	20.08
-23^0	37.29	17.07

Die Eiskurve läuft, wie aus den Kurvenzeichnungen zu ersehen, dicht neben der Eiskurve des Kobaltnitrats her.

VII. Kupfernitrat.

Das Kupfernitrat ist in zwei verschiedenen Hydratformen bekannt. Unter $+26^0$ krystallisiert es, wie bereits GRAHAM[1] angiebt, in tafelförmigen Krystallen von der Zusammensetzung **$Cu(NO_3)_2+6H_2O$**. Dies Hydrat verwittert im Vakuum über Schwefelsäure und verliert 18.3 % oder 3 Mol. Wasser, es schmilzt, wie ORDWAY[2] fand, bei 26.4^0 und zerfällt, wenn man gröfsere Mengen anwendet, bei dieser Temperatur in das wasserärmere Salz und eine Flüssigkeit, welche eine gesättigte Lösung desselben vorstellt.

Die Formel des wasserärmeren Salzes ist, wie bereits bekannt, **$Cu(NO_3)_2+3H_2O$**. Meine Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
für $Cu(NO_3)_2+4H_2O$	für $Cu(NO_3)_2+3H_2O$	
27.8 % H_2O	22.5 % H_2O	22.8 % H_2O

Läfst man die Lösung des Kupfernitrats oberhalb 26^0 langsam verdunsten, so erhält man die Krystalle des Trihydrats in schönen Säulen. Sie schmelzen nach ORDWAY bei 114.5^0; die entstandene Lösung beginnt bei 170^0 unter Abgabe von Salpetersäure zu sieden.

[1] *Ann. Pharm.* **29**, 13.

[2] *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [2] **27**, 15.

Die Unfähigkeit des Kupfernitrats, mit weniger als 3 Mol. Wasser zu existieren, erkannte bereits GRAHAM,[1] welcher fand, daſs das Salz schon bei 65° allmählich in basisches Salz übergeht, und daſs man es aus Kupferoxyd und Salpetersäure nur erhält, wenn die letztere höchstens das spez. Gewicht 1.42 hat; ist die Säure konzentrierter, so erhält man gröſstenteils basisches Salz.

Die Löslichkeitsbestimmungen für das Hexahydrat ergaben folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Cu(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$:
−21°	39.52	15.94
−10°	42.08	14.34
0°	45.00	12.73
+10°	48.79	10.93
+18°	53.86	8.90
+20°	55.58	8.32
+26.4°	63.39	6.00 Schmpkt.

Wie ein Blick auf die Zeichnung lehrt, unterscheidet sich die Kurve für das Kupfernitrat sehr bemerklich von denjenigen der übrigen Nitrate. Während die letzteren vorwiegend geradlinig verlaufen, ist die Kupferkurve in ihrem ganzen Verlauf stark aufwärts gekrümmt. Die Löslichkeit besitzt also einen fortwährend steigenden Temperaturkoëffizienten.

Für die Löslichkeit des Trihydrats wurde gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Cu(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$:
+ 25°	60.01	6.94
+ 30°	60.44	6.82
+ 40°	61.51	6.52
+ 50°	62.62	6.22
+ 60°	64.17	5.82
+ 70°	65.79	5.42
+ 80°	67.51	5.01
+114.5°	77.59	3.00 Schmpkt.

Hier ist das Umgekehrte zu sagen, wie für das Hexahydrat. Die Kurve für das Trihydrat verläuft im Vergleich mit denen der übrigen Nitrate in der entsprechenden Modifikation ungewöhnlich flach. Sie schneidet die Kurve des Hexahydrats bei etwa +24.5°;

[1] l. c.

unterhalb dieses Punktes ist also das Hexahydrat, oberhalb desselben das Trihydrat stabil.

Auch vom Kupfernitrat existiert bei tiefen Temperaturen eine wasserreichere Modifikation, welche sich aus dem Kryohydrat beim Schmelzen ausscheidet. Da der kryohydratische Punkt bei nicht sehr tiefer Temperatur (-24^0) liegt, so konnte das wassereichere Hydrat zum Zweck der Analyse ohne grofse Schwierigkeiten durch Absaugen aus dem schmelzenden Kryohydrat isoliert werden.

Die Analyse ergab $9H_2O$ als Wassergehalt:

Berechnet		Gefunden
für $Cu(NO_3)_2 + 10H_2O$	für $Cu(NO_3)_2 + 9H_2O$	
49.0 % H_2O	46.4 % H_2O	46.8 % H_2O

Bei dieser Analysenangabe ist bereits die ungefähre Menge der anhaftenden Mutterlauge in derselben Weise wie beim Nickelnitrat in Abzug gebracht.

Von diesem Hydrat wurden folgende Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Cu(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$:
-23^0	36.08	18.45
-21^0	37.38	17.39
-20^0	40.92	15.04

Die Kurve schneidet die Kurve des Hexahydrats bei etwa -20.5^0 und endet im kryohydratischen Punkt bei -24^0; das Hydrat ist also für ein verhältnismäfsig geringes Temperaturintervall beständig. Bei -24^0 setzt die Gefrierpunktskurve ein, für welche gefunden wurde:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Cu(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$:
-16^0	30.93	23.26
-20^0	34.29	19.96

VIII. Cadmiumnitrat.

Die Nitrate der Zink-Eisengruppe sind mit den erwähnten Metallnitraten abgeschlossen; wollte man versuchen, die Reihe fortzusetzen, so würde man zunächst an das Cadmium denken müssen, für dessen Zugehörigkeit die in der Vitriolreihe gemachten Er-

fahrungen zu sprechen scheinen. Von dem Cadmiumnitrat ist jedoch kein Hydrat mit 6 Mol. Wasser bekannt. Immerhin aber lag es nahe, zu versuchen, ob nicht auch in der Nitratreihe irgendwo ein Anschlufs des Cadmiums an die Zink-Eisengruppe zu finden sei; die Untersuchung des Cadmiumnitrats möge daher hier mit angeführt werden.

Das Salz krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur in strahlig zusammengehäuften Säulen und Nadeln von der Zusammensetzung $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$.

Bei der Analyse des Salzes fand ich einen Wassergehalt von 23.87 %; die obige Formel verlangt 23.45 % Wasser. An feuchter Luft zerfliefst das Salz; es schmilzt nach v. HAUER bei 100°, ich fand in Übereinstimmung mit ORDWAY den Schmelzpunkt bei 59.5°. Das geschmolzene Salz fängt bei 132° an zu sieden, und die Lösung bleibt klar, bis etwa $^3/_4$ des Wassers entwichen ist.

Erhält man das geschmolzene Tetrahydrat einige Tage auf einer Temperatur von etwa 65°, so krystallisieren kleine Nadeln aus, die einem wasserärmeren Hydrat angehören, aber nur schwer aus der viskosen Lösung zu isolieren sind. Meiner Analyse nach haben sie die Zusammensetzung $Cd(NO_3)_2 + 2H_2O$.

Berechnet für $Cd(NO_3)_2 + 2H_2O$	Gefunden
13.25 % H_2O	13.60 % H_2O

Der Schmelzpunkt dieses Hydrats liegt jenseits 130°, wo bereits Zersetzung eintritt. Die Löslichkeit desselben ist nicht verfolgt worden. Die Löslichkeitsbestimmungen für das Tetrahydrat ergaben folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Cd(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Cd(NO_3)_2$:
0°	52.31	11.96
+18°	55.90	10.34
+30°	58.40	9.34
+40°	61.42	8.24
+59.5°	76.54	4.00 Schmpkt.

Die Kurve des Tetrahydrats hat zweifellos eine rückläufige Fortsetzung, denn man kann Lösungen von dem Hydrat herstellen, welche weniger als 4 Mol. Wasser enthalten; dieselben sind aber

so viskos, dafs es fast unmöglich erscheint, Bestimmungen mit einiger Sicherheit auszuführen. Man kann jedoch die Kurve so weit verfolgen, dafs die gesättigte Lösung weniger als 2 Mol. Wasser enthält, ohne dafs die „Neutralität" des Salzes sich geändert hat.

Unter 0° setzen sich die Krystalle des Tetrahydrats in der Lösung langsam in eine wasserreichere Modifikation um; diese Umsetzung geht wesentlich schwerer von statten als bei den anderen Nitraten, kann aber beschleunigt werden, wenn man die übersättigte Lösung auf etwa —30° abkühlt; unter plötzlicher Temperatursteigerung bis —16° tritt dann die Bildung des Kryohydrats ein, aus welchem beim Aufthauen die wasserreichste Modifikation isoliert werden kann. Es würde wohl auch möglich sein, das Hydrat in gröfseren Krystallen zu gewinnen, doch sind nach dieser Richtung keine Versuche gemacht worden.

Nach der Analyse kommt dem neuen Hydrat die Formel $Cd(NO_3)_2 + 9H_2O$ zu.

Berechnet		Gefunden
für $Cd(NO_3)_2 + 10H_2O$	für $Cd(NO_3)_2 + 9H_2O$	
43.37 % H_2O	40.80 % H_2O	41.64 % H_2O

Für die bei den einzelnen Temperaturen gesättigten Lösungen dieses Hydrats wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Cd(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Cd(NO_3)_2$:
—13°	37.37	21.98
— 1°	47.33	14.59
+ 1°	52.73	11.76

Dieses neunfache Hydrat ist also bei niedriger Temperatur relativ wenig löslich, hat aber einen sehr hohen Temperaturkoëffizienten; seine sehr steile Kurve schneidet diejenige des Tetrahydrats bei etwa +1° und endigt bei —16° im kryohydratischen Punkt. Hier schliefst sich die Eiskurve an, für welche die folgenden Punkte gefunden wurden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Cd(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Cd(NO_3)_2$:
— 9.5°	30.68	29.64
—13°	35.62	23.70
—14.5°	35.91	23.41

Ein Hexahydrat konnte nicht aufgefunden werden; obwohl man .her ein solches nicht zur Vergleichung mit den anderen Nitraten ranziehen kann, liegt doch in der Existenz des Hydrats mit 9 Mol. asser etwas Gemeinsames, wodurch der Anschlufs des Cadmiums die Metalle der Zink-Eisengruppe gerechtfertigt erscheint.

Aus der Figur ist ersichtlich, dafs die analogen Nitrate von agnesium, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer in der odifikation mit 6 Mol. Wasser analoge Löslichkeitsverhältnisse igen. Das Magnesium einerseits und das Kupfer andererseits igen die stärksten Abweichungen; das erstere hat eine besonders .che, das letztere eine besonders steile Löslichkeitskurve; wie bennt, wird die erwähnte Metallgruppe auch in elektrochemischer ziehung von den genannten Metallen begrenzt, insofern das agnesium am positiven, das Kupfer am negativen Ende der ihe steht.

Der Versuch, die Hexahydrate nach ihrer Löslichkeit in ie Reihe zu ordnen, ergiebt nach der Vergleichstemperatur verhiedene Bilder. Man hat z. B. die Reihenfolge:

Für 20°:	Für 0°:
Mangan,	Mangan,
Kupfer,	Zink,
Zink,	Magnesium,
Kobalt,	Kobalt,
Nickel,	Nickel,
Magnesium,	Kupfer,
Eisen.	Eisen.

Von einer Reihenfolge kann daher nur unter Berücksichtigung r Temperatur gesprochen werden.

Obwohl die Hydrate mit 6 Mol. Wasser bei den meisten Salzen ischen -10° und -20° durch Wasseraufnahme zerstört werden, nn man sich doch ihre Löslichkeitskurven geradlinig verlängert nken. Die Kurve des Magnesiumnitrats würde dann bei etwa 36° die Mangannitratkurve kreuzen, und das Magnesiumsalz irde bei dieser Temperatur das löslichste sein, während das Kupferlz sich dem unteren Ende der Skala genähert hätte. Diesem Zunde würde also die Reihe entsprechen:

Magnesium,	Nickel,
Mangan,	Eisen, }
Zink,	Kupfer. }
Kobalt,	

welche einige Ähnlichkeit mit der „elektrischen Spannungsreihe“ besitzt.

Sucht man nach vergleichbaren Salzen der entsprechenden Metalle mit anderen Säuren, so erscheinen die Chloride wegen ihres wechselnden Gehaltes an Krystallwasser nicht geeignet, sie sind auch wohl in wesentlich anderer Reihenfolge löslich, die Sulfate jedoch zeigen (gemäfs den Versuchen von ETARD) bei 0° eine Reihenfolge in der Löslichkeit, welche mit der Nitratskala fast identisch ist. Die gesättigten Lösungen haben bei 0° die Zusammensetzung:

$MnSO_4 + 17.4\ H_2O$.
$ZnSO_4 + 23.0$ „
$MgSO_4 + 23.6$ „
$NiSO_4 + 34.2$ „
$CoSO_4 + 50.8$ „
$FeSO_4 + 56.5$ „
$CuSO_4 + 79.5$ „

Weitere Untersuchungen müssen ergeben, wie diese Übereinstimmung zu erklären, und ob sie auch bei anderen Salzen zu finden ist. Möglicherweise sind hier im Sinne von NERNST und BODLÄNDER[1] elektrochemische und thermische Einflüsse mafsgebend. Um dies zu entscheiden, bedarf es vor allen Dingen zahlreicher vergleichender Versuche, welche, wie diese Mitteilung, in erster Linie das statistische Material über die Löslichkeit vervollständigen müssen.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 55.

Charlottenburg, Physikalisch-technische Reichsanstalt.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1899.

Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxydgases.

Von

Victor Hoeper.

Mit 4 Figuren im Text.

I. Das Kohlenoxydpotential.

Von Hrn. Prof. R. Lorenz wurde mir die Aufgabe gestellt, das Kohlenoxydpotential zu untersuchen. Es sollte zunächst festgestellt werden, ob Kohlenoxyd an einer Platinelektrode gegen verschiedene Elektrolyten ein Potential liefert und zu diesem Zwecke die Kette

Pt | CO | Elektrolyt | KCl | HgCl | Hg

gemessen werden.

Beschreibung des Apparates und Methode der Messung.

Als Elektrolyt diente zunächst verdünnte Salzsäure, über deren Konzentration weiter unten speziellere Angaben folgen.

Das Potential KCl|HgCl|Hg wurde durch eine Ostwald'sche Normalelektrode dargestellt. Die Normalelektrode mündete in ihrem oberen Teile in ein oben erweitertes Glasrohr. Das Gefäfs zur Aufnahme der Gaselektrode bestand aus einem kurzen, dickwandigen Probiercylinderchen, mit einem seitlichen Ansatz. Es hat sich als zweckmäfsig herausgestellt, den Ansatz in schiefem Winkel nach unten gegen das Röhrchen geneigt verlaufen zu lassen, wie nebenstehende Figur 1 zeigt.

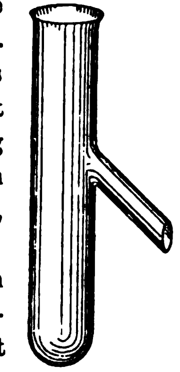


Fig. 1.

Das Ansatzrohr besitzt einen Knick und ist an seinem Ende einfach rund geschmolzen (nicht mit aufgebogenem Rande). Die Schieflage dieses Rohres ist zweckmäfsig, damit die meist in dem Rohre vorhandenen Luftblasen entfernt werden können.

Bei anderen Versuchen wurde das Rohr vor dem Knick unterbrochen und ein Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn dazwischen geschaltet. Das Ende des Rohres wird durch einen auf die Normalelektrode passenden, gut luftdicht schliefsenden Kautschukstopfen ge-

schoben und hierauf mit einer Pergamentmembran umwickelt, die am Rande mit Paraffin abgedichtet wird. Die Umwicklung mit Pergamentmembran kann namentlich dann unterbleiben, wenn das Ansatzrohr beim Nichtgebrauch des Apparates zugleich durch den Quetschhahn abgeschlossen und damit in zwei Teile gesondert wird. In dem engen Ansatzrohr ist die Vermischung für die kurze Zeit der Messung ganz unbedeutend. Der Quetschhahn wurde aus demselben Grunde geschlossen, wenn Gasströme längere Zeit auf die Elektode einwirkten.

Als Elektrode diente ein platiniertes Platinblech, dessen Platinierung in der üblichen Weise vollzogen war. Der Platinzuleitungsdraht, sowie ein Gaszuführungs- und ein Gasableitungsrohr sind durch einen Kautschukstopfen in das Gefäſs eingeführt. Während des Gasdurchganges wird die Elektrode vom Gase bespült. Die Dimensionen der Elektrode sind: 6 cm × 1 cm.

Das Kohlenoxyd wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen von Oxalsäure und Schwefelsäure oder auch durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit konz. Schwefelsäure (9 Tl.) dargestellt.

Um eine Verunreinigung des Kohlenoxyds durch die Luft zu vermeiden, die sich vor der Reaktion in den Entwickelungsapparaten befand, wurde ein beträchtliches Quantum des Gases (etwa 5 bis 7mal das Volumen der Entwickelungsapparate) gebildet, bevor das zu verwendende Kohlenoxyd gesondert aufgefangen wurde.

Zur Aufbewahrung zeigten sich die gewöhnlichen Gasometer als unzweckmäſsig, weil auf die Dauer undicht. Dagegen bewährt sich durchaus eine umgestülpte, groſse Literflasche mit zweifach durchbohrtem Kautschukstopfen, durch den zwei Glasröhren führten, ihrerseits mit den übrigen Teilen des Apparates durch Schläuche verbunden und durch Quetschhähne, wenn nötig, abgeschlossen. Nach 3 Monaten zeigte sich noch deutlich bei einer verschlossen gewesenen Flasche die Druckdifferenz des Gases infolge der verschiedenen Zimmertemperaturen.

Bevor bei den Untersuchungen des Pt | CO-Potentials das Kohlenoxyd die Elektrode bestrich, war dasselbe noch mehrfach gewaschen. Aus einer mehr als 1 m höher stehenden Mariotte'schen Flasche wurde destilliertes Wasser in das Gasometer eingepreſst und so das Kohlenoxyd aus dem Gasometer verdrängt und infolge des groſsen Überdruckes bequem durch folgende Apparate gedrückt:

1. durch Natronlauge zur Entfernung von Resten von CO_2 (und SO_2),

2. durch ein Zehnkugelrohr, gefüllt mit Pyrogallussäure, zur Absorption von Sauerstoff.

3. Bei verschiedenen späteren Versuchen wurden noch weitere Probiercylinderchen mit Salzsäure, Barytwasser u. s. w. diesem Systeme eingefügt, durch welche das Kohlenoxyd hindurchgeprefst wurde. Bei den einschlägigen Versuchen wird dies weiter besprochen werden.

Das Kohlenoxydgas wurde zum kleineren Teil in dem Probiercylinder, in dem das Potential Pt | CO bestimmt wurde (5), absorbiert, zum gröfseren Teile nach dem Verlassen des Probiercylinders wieder aufgefangen in einer umgestülpten, wie oben beschriebenen Gasometerflasche Nr. 2, die zu Anfang mit destilliertem Wasser gefüllt war.

War aus dem ersten Gasbehälter alles Kohlenoxyd durch das eingeprefste Wasser verdrängt, so konnten einfach Nr. 1 und 2 vertauscht und um aus Nr. 2 Kohlenoxyd durch den Apparat geprefst werden. Es sei hier noch bemerkt, dafs die Glasröhren, welche durch die Kautschukstopfen in die Probiercylinder führten, nicht zur Haaröhrspitze auszuziehen sind, da bei der Bildung von Niederschlägen (wie z. B. von $BaCO_3$) sich die feinen Röhrchen leicht in der Spitze verstopfen. Eine weitere kleine Vorsichtsmafsregel besteht darin: dafs beim unbenutzten Stehenlassen die Kautschukschläuche, welche die verschiedenen Teile des Apparates verbinden, durch Quetschhähne abgeschlossen werden und so ein Übersteigen von Flüssigkeit in ein benachbartes Gefäfs unmöglich gemacht wird.

Bei diesen Messungen kam ein Uppenborngalvanometer von M. Th. Edelmann in München zur Verwendung, das durch einen vorgeschalteten Ballastwiderstand meist von 7000—10000 Ohm in ein Voltmeter umgewandelt wurde. Die Aichung wurde mit einem Trockenelemente (Wattelement) vorgenommen, das von Zeit zu Zeit mit einem Clarkelement verglichen wurde.

Besonders bequem erwies sich später durch seinen konstanten Wert ein kleiner Bleiakkumulator als Aichungselement.

Poggendorf's Kompensationsmethode wurde nur in wenigen Fällen gebraucht, fast ausschliefslich kam Fechner's Methode der Hintereinander- und Gegeneinanderhaltung der Elemente zur Anwendung.

Das Einzelpotential des Kohlenoxyds.

Es wurde die Kette gemessen:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{CO} \left| \begin{matrix} \mathrm{HCl} \\ 1.0 \end{matrix} \right| \mathrm{KCl} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{Hg}$$

Eine völlige Konstanz der erhaltenen Werte konnte nicht erzielt werden. Die Spannung der Kette stellt sich sehr schwer ein. Erst nach stundenlangem Durchleiten der Gase erwiesen sich die Werte als einigermaſsen konstant.

Es seien im folgenden die Resultate einiger Messungen mitgeteilt:

	Spannung der Kette	Potentialsprung Pt | CO | HCl	Temp.
1	0.071	−0.631	15°
2	0.11	−0.67	10°
3	0.099	−0.66	15°
4	0.088	−0.648	10°
5	0.103	−0.66	10—12°
6	0.046	−0.606	5°
7	0.17	−0.73	17—20°
8	0.14	−0.70	17—20°
9	0.15	−0.71	17—20°

Die Stromrichtung ging stets im Element vom Quecksilber zum Kohlenoxyd; zur Ermittelung des Kohlenoxydpotentials wurde daher die Spannung der Kette zu dem Werte für die Normalelektrode addiert. Für letztere wurde −0.56 angenommen, da die Chlorkaliumlösung normal war.

Einfluſs einer Beimengung von Luft oder Sauerstoff.

Die hier angeführten Versuche sind ausgeführt mit Gasen von verschiedener Reinheit. Das Kohlenoxydgas in Versuch 1 und 2 enthielt ca. 9 Volumprozente O_2 und 6.3 Volumprozente CO_2. Beide Gase gelangten mit dem Kohlenoxyd an die Elektrode.

In Versuch 3 kam dasselbe Gas zur Verwendung, jedoch wurde das Kohlendioxyd durch Waschen abgefangen.

In Versuch 4 und 5 enthielt das Gas nur 1—2 °/₀ Sauerstoff und war frei von Kohlendioxyd. Der Sauerstoff wurde teilweise durch Pyrogallussäure entfernt.

Das Gas des Versuches 6 war höchstens bis zu 1 Vol.-°/₀ O verunreinigt.

Es waren also bei diesen Versuchen die im Abschnitt: Darstellung des Kohlenoxyds u. s. w. oben erwähnten Vorrichtungen zur Reinigung des zugefügten Gases noch nicht in ihrem ganzen Umfange angebracht. Diese kamen aber im vollen Maſse bei den 3 letzten Versuchen zur Anwendung.

Aus den 9 gegebenen Beobachtungen würde ein Potential von −0.67, für Pt | CO in $^1/_1$-norm. HCl, gemessen gegen die Normal-

elektrode resultieren. Es liegt aber wohl der Wert in Wahrheit zwischen 0.67 und 0.72, da die letzten Versuche am mafsgebensten sind, hier auch ein Überdiffundieren von KCl der Normelelektrode in die Salzsäure und damit ein Fallen des Potentials ganz ausgeschlossen war.

Um nun den Einflufs abzuschätzen, den eventuell vorhandener Sauerstoff auf das Potential ausüben könnte, untersuchten wir zunächst die Kette

$$\text{Pt} \mid \text{Luft} \mid \text{HCl}\ ^1/_1 \mid \text{Norm. Elektrode.}$$

Stromrichtung im Element vom Quecksilber zum Platin. Spannung der Kette 0.426. Hieraus ergiebt sich das Potential

$$\text{Pt} \mid \text{Luft} \mid \text{HCl}\,^1/_1 = -0.99.$$

Reiner Sauerstoff ergab an unserer Elektrode: Stromrichtung in der Kette vom Quecksilber zum Platin; Spannung 0.553. Das Potential ist

$$\text{Pt} \mid O_2 \mid \text{HCl}\,^1/_1 = -1.113.$$

Blieb der Apparat längere Zeit stehen ohne Quetschhahnverschlufs zwischen dem Chlorkalium der Normalelektrode und der Salzsäure, die als Elektrolyt diente, so fielen die Werte für den beobachteten Potentialsprung ein wenig (—1.0 bis —0.9). Dies rührt davon her, dafs Chlorkalium in die Salzsäure diffundiert. Der Potentialsprung Pt | O_2 | NaCl ist von H. WEHRLIN im hiesigen Laboratorium zu ca. -0.90 bestimmt worden, was mit Obigem im Einklang steht.

Verschiedene Gemische von Luft und Kohlenoxyd ergeben Werte, die zwischen den hisher erwähnten Zahlen liegen.

In der Kette

$$\text{Pt} \left| \begin{matrix}\text{Luft}\\ \text{CO}\end{matrix} \right| \text{HCl}\ ^1/_1 \mid \text{Norm. Elektrode}$$

ergab sich die Stromrichtung vom Quecksilber zum Platin. Spannung 0.15—0.18. Hieraus ergiebt sich das Potential

$$\text{Pt} \left| \begin{matrix}\text{Luft}\\ \text{CO}\end{matrix} \right| \text{HCl}\,^1/_1 = -0.71 \text{ bis } -0.74.$$

Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht diese Übergänge:

Sauerstoff und Luft	-1.1 bis -0.9,
Gemische von Luft und Kohlenoxyd	-0.74 bis -0.71,
reines Kohlenoxyd	-0.70 bis -0.60.

Verdünnungspotentiale und Mischpotentiale.

Man könnte nach dieser Zahlenreihe zu der Annahme geneigt sein, das Sauerstoffpotential gehe zurück, infolge Verdünnung des Sauerstoffes durch ein zweites indifferentes Gas, Kohlenoxyd, oder aber Kohlenoxyd liefere zugleich mit Sauerstoff an der Platinelektrode ein Potential. Dieses Mischpotential wäre alsdann eine Funktion der Lösungsdrucke von CO und von O_2.

Zunächst sei die erste Annahme besprochen, die sich rechnerisch überblicken läfst.

In diesem Falle müfste das Potential -0.75 ebenfalls ein Sauerstoffpotential sein. Der Verdünnungsgrad möge für diesen Fall berechnet werden.

Das Potential der Elektrode

Pt | Sauerstoff unter Atmosphärendruck | HCl $^1/_1$

ist gegeben durch die Formel

$$\pi_1 = {}^1/_2 \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1}{C},$$

in welcher R die Gaskonstante, T die Temperatur in absoluter Zählung, P_1 den elektrolytischen Lösungsdruck des unter 1 Atmosphäre Druck stehenden Gases und C den osmotischen Druck der Sauerstoffionen in der Lösung, proportional der Ionenkonzentration, bedeutet.

Es möge nun der Partialdruck des Sauerstoffes durch ein indifferentes, beigemengtes Gas verringert werden, während der totale Druck des Gemisches stets 1 Atm. bleibt. Dann sei

$$\pi_2 = {}^1/_2 \frac{RT}{F} \ln \frac{P_2}{C}.$$

π_2 ist das nun entstandene Potential bei dem dem Partialdruck des Sauerstoffes entsprechenden, jetzt vorhandenen Lösungsdruck P_2, die Konzentration der Sauerstoffionen ist unverändert geblieben.

Denken wir uns nunmehr aus zwei derartigen Elektroden die Kette gebildet:

Pt	Sauerstoff 1 Atm.	HCl $^1/_1$-n.	Sauerstoff mit einem Gase verdünnt	Pt.
	p_1		p_2	

p_1 und p_2 seien die Gaspartialdrucke des Sauerstoffes, entsprechend dem jeweiligen Lösungsdruck P_1 und P_2.

In einer derartigen Kette wird der positive Strom von dem verdünnten Sauerstoff zum konzentrierten Fliefsen, weil Sauerstoff als negatives Ion an der konzentrierten Seite in Lösung gehen wird. Die elektromotorische Kraft e ergiebt sich zu

$$e = \pi_1 - \pi_2 = {}^1/_2 \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1}{C} - {}^1/_2 \frac{RT}{F} \ln \frac{P_2}{C}.$$

Hieraus ist

$$e = \pi_1 - \pi_2 = {}^1/_2 \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Die Arbeit, welche von dieser Kette geleistet wird, läfst sich aber auch noch auf anderem Wege berechnen. Es wird bei der Betätigung derselben Sauerstoff vom Partialdruck p_1 auf den Partialdruck p_2 auf isothermem und reversiblem Wege gebracht. Hierbei wird, wenn 1 g Mol. Sauerstoff dilatiert wird, die Arbeit (A) gewonnen

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Diese Arbeit entspricht aber der elektrischen Energie $4Fe$, da ein 1 g Mol. Sauerstoff $= O_2$ mit 4 Valenzen in Lösung geht.

Mithin ist

$$4Fe = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

und folglich

$$e = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Dies ergiebt

$${}^1/_2 \ln \frac{p_1}{p_2} = \ln \frac{P_1}{P_2},$$

oder

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1^2}{P_2^2}.$$

Wir können nunmehr in der Gleichung für die elektromotorische Kraft der Kette statt der Lösungsdrucke die (gegebenen) Partialdrucke einsetzen und erhalten

$$e = \pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}.$$

Es ist nun gegeben π_1, das Potential von reinem Sauerstoff (100%). p_1 dessen Partialdruck = 1 Atmosphäre.

Je nachdem man π_2 oder p_2 als gegeben ansieht, läfst sich die eine oder die andere dieser beiden Gröfsen berechnen.

Es möge nun hiernach die Zusammensetzung des Gasgemisches berechnet werden, welche, wie in obigen Versuchen nötig wäre, um in unserer Reihe etwa das Potential -0.75 zu erzeugen.

Die Gleichung
$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}$$
ergiebt für $\pi_1 = 1$ (Sauerstoff in HCl) und $p_1 = 1$ Atm. und bei gleichzeitigem Einsetzen der Konstanten und Übergang zu dekadischen Logarithmen
$$0.75 = 1.1 - \frac{0.0002}{2} T. \log \frac{1}{\sqrt{p_2}}$$
$$= 1.1 + 0.0001\, T. {}^1/_2 \log p_2,$$
für $T = 300^0$ erhalten wir
$$\log p_2 = \frac{(0.75-1.1)2}{0.0001.300.} = -23.3.$$

Der Partialdruck des Sauerstoffes müfste also
$$p_2 = 10^{-23.3} \text{ Atm. betragen.}$$

Dieses Ergebnis entspricht aber in keiner Weise den analytischen Befunden. Wir treffen bei diesen vielmehr für das gewählte Potential Pt | CO $= -0.75$ durchaus endliche Mengen von Sauerstoff an. Die Erklärung, dafs das Kohlenoxyd als ein ausschliefsliches und indifferentes Verdünnungsmittel für Sauerstoff bei den gemessenen Ketten wirken könnte, ist nach diesen Rechnungen als unhaltbar zu betrachten.

Die zweite Annahme schreibt dem Kohlenoxyd ein eigenes Potential zu. Sei dasselbe für reines Kohlenoxyd in $^1/_1$-norm. HCl $= -0.67$ Volt.

Das Potential des Sauerstoffes Pt | O in $^1/_1$-norm. HCl, wobei der Sauerstoff durch Zerlegung von Natronlauge vermittelst des elektrischen Stromes gebildet wurde, ergab konstant -1.113 Volt.

Aus diesen beiden Potentialen -1.113 und -0.67 wird infolge gleichzeitigen Aufleitens der beiden Gase auf dieselbe Platinelektrode ein Mischpotential resultieren.

Nernst[1] bestimmte die Potentialdifferenz, welche sich einstellt, wenn zwei Metalle von verschiedener Lösungstension gleichzeitig die Lösung verlassen. Es herrscht alsdann die Bedingung, dafs die

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 539.

Potentialdifferenz für jedes der abgeschiedenen Metalle gegen seine Ionen die gleiche sein mufs. Wenn z. B. eine Lösung Zn- und Hg-Ionen in gleicher Konzentration enthält, so ist eine Zn-Amalgamelektrode damit im Gleichgewicht, falls die Konzentration des Zinks in der letzteren im Vergleich zum Quecksilber verschwindend klein ist. Dieses Gleichgewicht der Ionenreaktion wird sich bei den gegebenen Körpern stets einzustellen suchen durch Veränderung der Amalgam- oder auch der Lösungskonzentration. Chemisch gesprochen bedeutet dies: Zn, zusammengebracht mit Quecksilbersalzen, fällt die letzteren und geht selbst in Lösung; es kann Quecksilber chemisch substituieren. Gase können das gleiche Verhalten zeigen, z. B. Cl und Br.

Anders wird die Sache, wenn die fraglichen Stoffe chemisch nicht substituierbar sind, was bei gleichionigen Stoffen der Fall sein kann, bei solchen mit entgegengesetzen (+ und —) Ionen stets der Fall sein wird. Alsdann würde z. B. eine mit zwei derartigen Gasen von verschiedenen Lösungsdrucken belegte Platinelektrode, in eine Flüssigkeit getaucht, welche diese Gase als Ionen enthielte, auch ein Potential zeigen. Die Gröfse des Potentials käme aber nicht dadurch zu stande, dafs eines der Gase die Platinelektrode bis zu Spuren verläfst, wie oben Zn aus Zn-Amalgam bis zum Gleichgewicht der Ionenreaktion heraustritt, sondern ein Mischpotential wird sich bilden, weniger oder mehr von dem arithmetischen Mittel der beiden Einzelpotentiale verschieden, je nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Stoffe und anderweitig auftretende Faktoren weniger oder mehr verschieden sind.

Die Elektrode ist unter solchen Umständen aufzufassen wie ein System von zwei verschiedenen parallel geschalteten, elektromotorischen Kräften. CO- und O-Ionen, die gemeinsam eine mit CO und O beladene Platinelektrode bespülen, würden dann in dieser in dieser Weise ebenso aufzufassen sein.

Vielleicht steht mit dieser Anschauung im Einklang ein allmähliches Ansteigen des Pt | CO-Potentials beim Durchsaugen von Luft (um ca. 0.1 Volt), das noch weiter anstieg, als die Pt | CO-Elektrode frei 1 Stunde an der Luft lag (um weiter ein 0.1 Volt), während die Differenz zwischen Pt | O- und Pt | CO-Potential 1.1—0.67 = 0.34 beträgt.

Als Parallelversuch diente die Beobachtung einer Platinelektrode, die mit Wasserstoff belegt war. Ihr Potential gegen H_2SO_4 wurde zu — 0.3 Volt gemessen. Die Platinelektrode wurde an die Luft

gelegt. Nach 1 Stunde zeigte sie alsdann den Wert −0.56 Volt. der bis auf −0.76 gefallen war, als die Platinelektrode ohne weitere Wasserstoffzufuhr 4—5 Stunden in der verdünnten, nicht gegen die Luft abgeschlossenen Schwefelsäure gewesen war. Es bestand also das Bestreben, durch Diffusion von Luft in den Moor hinein und von Wasserstoff daraus weg Gleichheit des Gases im Moor mit der umgebenden Atmosphäre herzustellen. Sauerstoff kam mehr und mehr zur Geltung; ein Mischpotential ergab sich.

Bei einem zweiten Versuch, in dem Wasserstoff und Sauerstoff in ungefähr gleich starkem Gasstrom zugleich auf die Platinelektrode in $^1/_1$-norm. HCl aufgeleitet wurde, ergab die Spannung der Kette

$$\mathrm{Pt} \mid \begin{matrix} O_2 \\ H_2 \end{matrix} \mid \mathrm{HCl} \mid \mathrm{KCl} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{Hg} = 0.58 \text{ Volt},$$

d. h.

$$\mathrm{Pt} \mid \begin{matrix} O_2 \\ H_2 \end{matrix} \text{ in } {}^1/_1 \mathrm{HCl} = -0.58 \text{ Volt}.$$

Es wurde nun dazu übergegangen, Ketten aus Kohlenoxyd und Sauerstoffelektroden zu kombinieren.

Messung der Kette: $\mathrm{Pt} \mid \mathrm{CO} \mid \begin{matrix} \mathrm{HCl} \\ 1.0 \end{matrix} \mid \mathrm{O} \mid \mathrm{Pt}.$

Die Messungen wurden zunächst in einem U-Rohr versucht. Hierbei ergab sich aber, dafs der Sauerstoff in den CO-Schenkel hinüberdiffundiert, wobei grofse Mengen von CO_2 an der Elektrode gebildet werden. Der Apparat war in der Weise eingerichtet, dafs das von der Elektrode abziehende Gas in Barytwasser geleitet werden konnte. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes erwies sich als sehr unregelmäfsig. Zu diesen Schwierigkeiten kam auch die Unregelmäfsigkeit in dem Stande des Niveaus, wenn das durchgeleitete Kohlenoxyd wieder in einem Gasometer aufgefangen werden sollte.

Es hatte bei dieser Kette den Anschein, als ob die Entwickelung von CO_2 stärker würde, wenn der elektrische Strom geschlossen ist.

Es ergaben sich folgende Werte:

Spannung der Kette:

0.547	26.75°	(im Thermostaten),
0.572	36.6—36.7°	(dieser Wert war nach

4 Stunden konstant).

Messung der Kette:

$$Pt \mid CO \;\vdots\; \begin{matrix} HCl \\ 1.0 \end{matrix} \;\Big|\; HgCl \mid Hg \mid HgCl \;.\; \begin{matrix} HCl \\ 1.0 \end{matrix} \;\vdots\; O \mid Pt.$$

Die Zusammenstellung dieser Kette wurde aus dem Grunde gewählt, um die Niveauschwankungen, welche beim Durchleiten der Gase entstehen, und die Flüssigkeit von einem Schenkel in den andern werfen, zu vermeiden.

Es kam folgender Apparat (siehe Fig. 2) zur Anwendung: Mittels Trichters wurde in das schmalere Mittelrohr Hg eingefüllt (Schicht von ca. $1\,{}^1/_2$ cm Höhe), darüber ca. 1 cm Calomel, angefeuchtet mit ${}^1/_1$-norm. KCl. Beiderseits auf die Calomelschichten kam ein mit HCl durchtränkter Wattepfropfen, zur Verhinderung der Verunreinigung der übrigen Teile des Apparates durch Calomel. Dann wurden sämtliche vier Rohre bis etwa ${}^3/_4$ ihrer Höhe, mit ${}^1/_1$-norm. HCl gefüllt, die schmalen Mittelrohre durch gewöhnliche Pfropfen geschlossen, die weiten Seitenrohre durch Kautschukpfropfen. Durch diese führen je zwei Gasleitungsröhrchen und der Draht der Platinelektrode luftdicht in den Apparat.

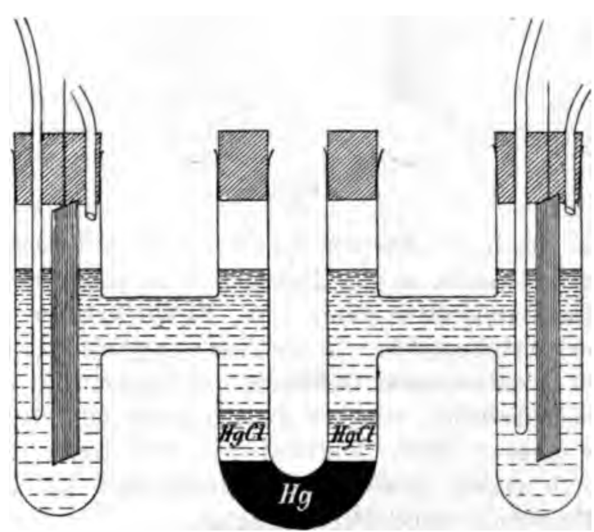


Fig. 2.

Auf diese Weise wurde die anodische von der kathodischen Abteilung unabhängig, weil das Quecksilber durch seine Schwere die Niveauschwankungen ausglich.

Es wurde bei den folgenden Versuchen auf eine sorgfältige Reinigung des Kohlenoxydgases geachtet. Dasselbe befand sich in

dem oben beschriebenen Gasometer aus einer umgestürzten Flasche. Es passierte von da ein Gefäfs mit konz. Natronlauge, hierauf ein Zehnkugelrohr, das mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllt war. Von da an wurde es an ein platiniertes Platinblech geleitet, das sich in verdünnter Salzsäure befand. Von hier aus gelangte es in ein kleines Gefäfs, das mit Barytwasser gefüllt war. Diese beiden kleinen Apparate sind nebenstehend abgebildet.

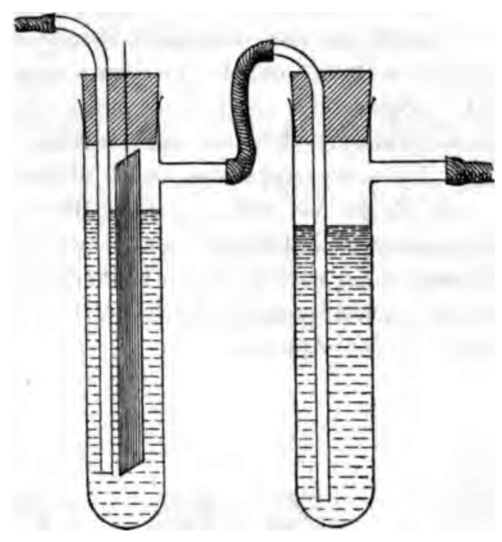


Fig. 3.

Durch dieselben sollte jede Spur von Sauerstoff dadurch entfernt werden, dafs derselbe an der Platinplatte zu Kohlensäure oxydiert wurde. Das Barytwasser diente dazu, die Kohlensäure kenntlich zu machen und zurückzuhalten. In der That trübte sich das Barytwasser stets nach stundenlangem Gebrauch der Apparate spurenweise, während ein ähnliches, zwischen das Pyrogallol und vor das Platinblechrohr eingeschaltetes Barytröhrchen sich nicht trübte. Es ist hierdurch zugleich erwiesen, dafs Kohlenoxyd mit Sauerstoff an einer platinierten Platinelektrode reagiert.

Die Kette befand sich im Thermostaten. Der anodische wie der kathodische Raum war gasdicht abgeschlossen. Das Kohlenoxyd bespülte in der Kette eine platinierte Platinelektrode und gelangte von da aus wiederum durch ein Röhrchen mit Barytwasser, um etwa gebildetes Kohlendioxyd aufzufangen. Alsdann wurde es wiederum in einem Gasometer aufgefangen.

Die elektromotorische Kraft auch dieser Kette war sehr unregelmäſsig.

Dies zeigen die folgenden Messungen:

$t = 23.25$. Spannung der Kette . . . . 0.51 Volt.
Nach einiger Zeit wurde der Wert . . . . 0.45 Volt
erhalten.

Dann . . . . 0.44 Volt.

Die Kette wurde über Nacht abgeschlossen stehen gelassen. Die elektromotorische Kraft betrug am folgenden Morgen . . . . 0.45 Volt.

Ersatz der Platinelektroden durch Kohle.

Von Lunge ist eine Verbindung des Platinmoors mit Kohlenoxyd beobachtet worden,[1] welche die katalytische Wirkung dieser Substanz auf ein Gemenge von Äthylen und Wasserstoff fast völlig zum Verschwinden brachte. Es entstand hiernach für den vorliegenden Fall der Gaskette die Frage, ob vielleicht die Ursache der Unregelmäſsigkeit der elektromotorischen Kraft einer mit CO beladenen Platinplatte auf die Bildung derselben Verbindung zurückzuführen sein würde. Um dies zu entscheiden, wurden in der Kette die Platinelektroden durch solche von Kohle ersetzt.

Zur Verwendung kam Lichtbogenkohle von Conradty in Nürnberg. Dieselbe ist eine Dochtkohle ohne die Dochtfüllung, so daſs durch die Kohle selbst die Gaszuführung vor sich gehen konnte. Eine Verbindung der Kohle mit dem Kohlenoxyd, analog der Platinkohlenoxydverbindung, ist nicht anzunehmen.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Spannung der Kette . . . . 0.012 Volt.

Die Kette zeigt also zunächst eine nur sehr geringe elektromotorische Kraft. Sie wird abgeschlossen 16 Std. stehen gelassen und zeigte dann . . . . 0.35 Volt.

Hieraus ist zu entnehmen, daſs die Kohlenelektroden sich viel langsamer mit Gas sättigen, als die Platinmoorelektrode. Nach weiteren 24 Stunden ist der Wert auf . . . . 0.47 Volt
gestiegen.

Nach weiterem Zeitintervall wurde . . . . . 0.53 Volt
und schlieſslich . . . . 0.57 Volt
erhalten.

[1] *Z. anorg. Chem.* **16**, 50.

Es werden also mit Kohlenelektroden schliefslich ähnliche Werte erhalten, wie an Platinelektroden.

Eine Störung des Potentials durch die Bildung einer Platinkohlenoxydverbindung findet nicht statt.

Langsam wächst die elektromotorische Kraft der Kette an, entsprechend der Langsamkeit, mit der die Kohlenelektrode sich sättigt, die für den vorliegenden Zweck aus recht ungünstigem (weil hartem) Materiale bestehen. Dem entspricht andererseits die Zähigkeit, mit der so gesättigte Elemente ihr Potential lange beibehalten.

Nach 10 Tagen betrug die Spannung der Kette 0.32—0.38 Volt, welche sich ziemlich gut erhielt.

Es wurde nun der gasdichte Verschlufs der Kette geöffnet und Luft in die Kohlenoxydkammer geleitet. Die Spannung der Kette . . . . . 0.36 Volt, zeigte also kaum einen Unterschied.

Die Kette wurde nun 2 Tage lang mit geöffneter Kohlenoxydkammer an der Luft stehen gelassen, die Spannung betrug dann . . . . . 0.269 Volt.

Die letzten Versuche zeigen klar die Langsamkeit der Diffusion der Gase in Kohlenelektroden.

Mit Rücksicht auf das Ansteigen des Potentials beim Stehenlassen mit Kohlenelektroden unter Luftabschlufs wurde derselbe Versuch mit Platinelektroden wiederholt. Zu diesem Zwecke war zunächst ein Kohlenoxydstrom mehrere Stunden durch das Element hindurchgeleitet. Dasselbe wurde dann gasdicht abgeklemmt.

Die Spannung der Kette betrug:

nach $^1/_2$ tägigem Stehen . . . . 0.38 Volt,
am 2 ten Tage . . . . 0.41 Volt,
nach $2\,^1/_2$ Tagen . . . . 0.41 Volt.
Am 3 ten Tage wurde die Kohlenoxydelektrode geöffnet und nach $^1/_2$ Std. geöffnetem Stehen zeigte die Kette die elektromotorische Kraft . . . . 0.40 Volt,
bei weiterem Durchsaugen von Luft fiel der Wert langsam und betrug nach verschiedenen Messungen . . . 0.32 Volt.

Die Kohlenoxydplatinelektrode wurde nun 1 Stunde lang an der Luft liegen gelassen und dann wieder in die Kette eingesetzt. Die elektromotorische Kraft derselben betrug jetzt . . . . 0.23 Volt.

Wählen wir aus den eben angegebenen Werten der Spannung in der Kette:

$$\text{Pt} \mid \text{CO} \mid {}^1/_1\text{-norm. HCl} \; . \; . \; . \; . \; {}^1/_1\,\text{HCl} \mid \text{O} \mid \text{Pt}$$

$$\text{und C} \mid \text{CO} \mid {}^1/_1\text{-norm. HCl} \; . \; . \; . \; . \; {}^1/_1\,\text{HCl} \mid \text{O} \mid \text{C}$$

etwa einen Mittelwert von 0.45 Volt, so würde dieser Wert von unserem Potential Pt | O in $^1/_1$-norm. HCl = —1.113 abgezogen, 0.56 Volt als Spannung für Pt | CO in $^1/_1$ HCl ergeben. also entschieden niedriger als der Durchschnittswert von —0.67 bis —0.7, der bei Messung von Pt | CO in HCl $^1/_1$-norm. gegen die Normalelektrode gefunden war. Hingegen ergiebt die zuletzt gemessene Kette mit ihrer Spannung von 0.41 Volt den Wert Pt | CO in HCl = —0.70 in völliger Übereinstimmung mit dem früheren Resultat.

Einfluſs einer Beimengung von Kohlendioxyd.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Kette

$$\text{Pt} \left| \begin{matrix} CO_2 \\ CO \end{matrix} \right| \begin{matrix} \text{HCl} \\ 1.0 \end{matrix} \left| \begin{matrix} \text{KCl} \\ 1.0 \end{matrix} \right| \text{HgCl} \mid \text{Hg} \mid \text{HgCl} \left| \begin{matrix} \text{KCl} \\ 1.0 \end{matrix} \right| \begin{matrix} \text{HCl} \\ 1.0 \end{matrix} \Big| \text{O} \mid \text{Pt}$$

untersucht. Auf die Elektrode wurde ein Gemisch von CO_2 und CO von je ca. 50 Vol. $^0/_0$ geleitet. Zur Ausführung des Versuches diente der Apparat Fig. 2. Salzsäure und Chlorkalium waren beiderseits, um allzu starkes Diffundieren zu verhindern, durch einen Wattepropf in den horizontalen Röhren des Apparates von einander getrennt. Das Chlorkalium wurde ohne besonderen Zweck, nur in Anlehnung an die Ostwald'sche Normalelektrode gebraucht. Auch hier galt die gesamte Mittelpartie des Elementes ausschlieſslich als Niveauausgleicher. Die Spannung dieser Kette betrug zunächst 0.28 Volt, wuchs nach 1 tägigem Stehen auf 0.77 Volt und betrug nach 2 Tagen noch 0.74 Volt, nach 3 Tagen 0.64 Volt.

Um die Wirksamkeit des Kohlendioxyds für sich allein kennen zu lernen, kam die Kette

$$\text{Pt} \mid CO_2 \left| \begin{matrix} \text{HCl} \\ ^1/_1 \end{matrix} \right| \text{KCl} \mid \text{HgCl} \mid \text{Hg} \mid \text{HgCl} \mid \text{KCl} \left| \begin{matrix} \text{HCl} \\ ^1/_1 \end{matrix} \right| \text{O} \mid \text{Pt}$$

zur Untersuchung.

Die Kohlensäure wurde im Kipp'schen Apparat aus Marmor und Salzsäure entwickelt und gelangte zunächst ungewaschen in die Kette.

Nach 1 stündigem Einleiten von CO_2 betrug die Spannung der Kette . . . . 0.07 Volt.

Die Kette wurde über Nacht gasdicht abgeschlossen, die Spannung betrug am andern Morgen 0.202 Volt. (1)

Die Platinelektrode, an der das Kohlendioxyd haftet, wird herausgenommen und geglüht, wieder in die Kette eingesetzt und neu mit CO_2 bespült. Nach 1 Stunde betrug die Spannung der Kette . . . 0.08 Volt.

Die Kette wurde über Nacht gasdicht abgeschlossen, die Spannuag betrug am andern Morgen 0.185 Volt. (2)

Nach weiteren 4—5 Stunden, während welchen CO_2 eingeleitet wurde, betrug der Wert . . . 0.20 Volt. (3)

Das CO_2 war durch Wasser gewaschen.

Die Richtung des Stromes ging in der Kette von CO_2 zu O. Es berechnet sich der Wert des Potentialsprunges

$$\mathrm{Pt} \mid CO_2 \left| \begin{matrix} \mathrm{HCl} \\ {}^1/_1 \end{matrix} \right. \text{ aus}$$

1. zu -0.911, 2. zu -0.928, 3. zu -0.910,

wobei die Potentialdifferenz Pt | O in $^1/_1$-norm. HCl zu -1.113 angenommen wurde, ein Wert, der sich, wie schon oben bemerkt ist, bei der Messung Pt | O in $^1/_1$-norm. HCl — $^1/_1$-norm. KCl HgCl | Hg (also gegen die Ostwald's Normalelektrode) für Stunden konstant ergab.

Stellung des Kohlenoxydpotentials.

Nachdem es nach den voranstehenden Versuchen den Anschein hat, als ob den Kohlenoxydgase an einer Platinmoorelektrode doch eventuell ein eigentümliches Potential zuzuweisen sein würde,[1] zielten die folgenden Versuche darauf ab, zu untersuchen, ob einem solchen eine wenigstens einigermaſsen plausible Stellung in der Reihe ähnlicher chemischer Substanzen zukommen würde.

Es wurden daher eine Reihe von Messungen ausgeführt in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie von den Potentialen verschiedener ähnlicher Stoffe.

1. Pt | CO_2 in $^1/_1$-norm. HCl gegen die Ostwald'sche Normalelektrode.

$$\mathrm{Pt} \mid CO_2 \mid \underleftarrow{{}^1/_1\mathrm{HCl} \mid {}^1/_1\mathrm{KCl} \mid} \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{Hg}$$

Spannung = 0.386. Der Kohlensäurestrom geht die ganze Nacht durch den Apparat 0.26. Die HCl- und KCl-Flüssigkeiten stehen übrigens, wie es stets bei diesen Beobachtungen der Fall ist, nur für den kurzen Augenblick der Messung in Verbindung. Siehe

[1] Nicht zu vergessen ist, daſs hier ein wohldefinierter Elektrolyt, betreffend eventueller Kohlenoxydionen nicht vorlag.

Fig. 1 und Text dazu. Pt | CO_2 in $^1/_1$-norm. HCl ergiebt sich zu —0.846 Volt und —0.83 Volt.

2. Pt | CO_2 | $^1/_1$-n. Oxals. | $^1/_1$ HCl HgCl | Hg | $^1/_1$ HCl HgCl | $^1/_1$-n. Oxals. | H | Pt.

Spannung der Kette = 0.76.

Pt | H in $^1/_1$ Oxalsäure = —0.221 angenommen, ergiebt für:

Pt | CO_2 in $^1/_1$-norm. Oxalsäure: —0.98.

3. Pt | CO_2 in $^1/_1$-norm. Oxalsäure gegen die OSTWALD'sche Normalelektrode:

Es ergiebt sich für

Pt | CO_2 in $^1/_1$-norm. Oxalsäure —0.98 Volt —0.97 Volt.

4. Bedeutend kleiner ist das Potential Pt | CO_2 in KCl-Lösung. Eine Verunreinigung der Oxalsäure durch hineindiffundiertes, KCl liefs das Potential Pt | CO in $(COOH)_2$ auf —0.67 sinken. Die Kette: Pt | CO_2 in $^1/_1$-norm. KCl (OSTWALD's Normalelektrode) ergab die Spannung —0.0024 Volt, d. h. Pt | CO_2 in $^1/_1$-norm. HCl = —0.54 Volt.

5. Pt | CO in $^1/_1$-norm. KCl (gegen die Normalelektrode). Das Potential ergiebt sich zu —0.58 Volt, denn die Spannung der Kette Pt | CO | $^1/_1$-norm. KCl | HgCl—Hg beträgt 0.02.

6. Pt | CO in $^1/_1$-norm. Oxalsäure (gleichfalls gegen die Normalelektrode) ergab die Werte —1.2; —1.11; —1.26 Volt.

7. Pt | $^1/_1$-n. Oxalsäure | KCl $^1/_1$-n. | HgCl | Hg ergab die Spannung 0.441 Volt, daraus Einzelpotential Pt | $^1/_1$-norm. Oxalsäure = —1.01 Volt.

Es war also das Potential der Oxalsäure durch Einführen von Kohlenoxyd weiter angestiegen. Ein theoretischer Grund dafür konnte nicht angegeben werden. Bei der Kohlensäure in Oxalsäure (Versuch III und IV) könnte man etwa auf ein Mischpotential der Oxalsäure und der Kohlensäure schliefsen. Den Hauptanteil an der Elektrizitätsbeförderung würden alsdann die Ionen haben, welche die Oxalsäure liefert.

8. Pt | $^1/_1$-norm. Formaldehyd in Wasser = —0.26 Volt.

Spuren von Sauerstoff auf die Elektrode geleitet, erhöhten sofort das Potential auf —0.44 Volt. Überhaupt zeigt sich das Potential sehr unbeständig, entsprechend der grofsen Oxydationsfähigkeit des Aldehyds.

9. Pt | Ameisensäure (verdünnt) = —0.37 Volt.

Es war der Zweck, bei der Feststellung all dieser verschiedenen

Potentiale, eine Einsicht zu gewinnen über das Verhalten von Körpern, in denen die Atomgruppe CO vorkommt, gewissermaſsen reduziert oder weiter oxydiert. Man kann die erhaltenen Resultate in folgende Übersicht bringen.

	Reduktion	Potential in V.
HCOH in aqua dest. . .	↑	−0.26
HCOOH verdünnt . . .		−0.37
CO in KCl		−0.58
CO in HCl		−0.67 bis −0.7
CO_2 in HCl		−0.91 bis −0.92
CO_2 in Oxalsäure . . .		−0.98
Oxalsäure $^1/_1$-norm. . . .	↓	−1.01
	Oxydation	

Hierbei zeigt sich ungefähr, daſs die immer mehr und mehr oxydierten Körper ein immer tieferes Potential besitzen. In der Richtung des Pfeiles nach abwärts liegt der steigende Oxydationszustand, in umgekehrter Richtung derjenige der Reduktion.

Versuche mit anderen Körpern ergaben Resultate, die jedoch mit dieser kleinen Tabelle nicht im Einklang stehen. So wurden folgende Einzelpotentiale gegen die Normalelektrode gemessen:

Äthylalkohol ca. 3 fach normal
in $^1/_1$-norm. HCl, unmitttelbar zu Beginn
der Mischung, d. h. vor der Esterbildung = −0.99.

Methylalkohol, ca. 5 fach normal
in $^1/_1$-norm. HCl u. s. w., wie vorher . = −1.02.

Das Potential hat Neigung (beim Stehen der Mischung, also durch Esterbildung und Oxydation), zu wachsen.

In Übereinstimmung mit der Tabelle hätten diese Körper ganz zu Anfang stehen sollen.

Das Glyoxalpotential: Pt $\left|\begin{matrix}COH\\ |\\ COH\end{matrix}\right.$ war zwischen CO und HCOOH erwartet.

Es ergab sich aber ca. $^1/_2$-norm. in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert zu . . . . = −0.88.

Dasselbe ca. $^1/_{14}$-norm. . . . . = −0.94.

Über den exzeptionellen Wert von CO in Oxalsäure = −1.2 ist oben gesprochen.

Chemische Verdünnungspontentiale.

Will man dem Kohlenoxyd als solches nicht eine ionenbildende Kraft zuschreiben, so bleibt noch die Möglichkeit zu erörtern, das

erhaltene Potential als ein „chemisches Verdünnungspotential" aufzufassen.

An der Hand einer einfachen Berechnung liefs sich zeigen, dafs das Potential $Pt \left| \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} \right.$ in dem oben besprochenen Falle nicht ein blofses Sauerstoffpotential sein konnte, bei dem CO die Rolle eines mechanischen Verdünnungsmittels spiele. Dazu war die Menge des Sauerstoffes, die zugleich mit CO auf die Platinelektrode geleitet wurde, bei weitem zu grofs.

Wohl aber erlaubt dieser Vorgang noch eine andere Deutung, die mit der ersteren Verwandtes hat. Auch hier würde an der Anode der Sauerstoff verdünnt. Nur — und das ist der charakteristische Unterschied — wäre die Verdünnung hervorgerufen durch die chemische Verbindung von CO und O an der Elektrode nach der Gleichung

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

bis zum Gleichgewicht

$$2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2, \tag{1}$$

und sie müfste danach einen ungeheuren Grad erreichen.

Ersetzen wir in letzterer Gleichung die Gase CO, O, CO_2 durch ihre bezüglichen Drucke p_{CO}, p_O, p_{CO_2}, so gilt

$$\frac{p_{CO}^2 \, p_O}{p_{CO_2}^2} = \text{Konstante.} \tag{1a}$$

CO hat hierbei alsdann auch kein spezifisches Potential ebensowenig CO_2.

Bei der Überführung eines Grammmoleküls O_2 vom Druck einer Atmosphäre zu dem Partialdruck p_O in der Gleichung (1) würde Energie frei nach der Gleichung

$$E = RT \ln \frac{1}{p_O}, \tag{2}$$

worin wieder T die absolute Temperatur $R = 1.98$ ist; mit dieser Konstante wird die Arbeit in Grammcalorien gemessen.

Diese Energie gewännen wir alsdann als elektrische. p_O ist zu berechnen.

Bucherer bestimmte[1] nach den Angaben von Deville den Bruchteil der dissoziierten Kohlensäure bei 0° C. zu

$$\frac{1.58}{10^{34.86}}.$$

---

[1] *Elektrotechn. Zeitschr.* 1895, 502.

In Gleichung (1) ist p_{CO} der Partialdruck von CO praktisch gleich 1 Kohlenoxyd wird ja auf die Platinelektrode im Gasstrom von 1 Atmosphäre geführt.

CO_2 bildet sich in endlicher Menge durch Vereinigung von CO und dem durch den Elektrolyten herbeigeführten Sauerstoff. (Über Bildung von CO_2 siehe die vorhergehenden Versuche.) Der Druck dieses Gases p_{CO_2} ist daher eine endliche Zahl unter 1, vielleicht $^1/_2$, $^1/_4$ oder dergleichen. Wir setzen ihn gleich 1 und zeigen alsbald, daſs diese Ungenauigkeit nicht weiter von Belang ist.

Infolge Gleichung (1) gilt nun nach dem Guldberg-Waage'schen Massenwirkungsgesetz

$$p_O \cdot p_{CO}^2 = K p_{CO_2}^2, \tag{3}$$

worin K den Gleichgewichtskoëffizienten der angegebenen Reaktion bei 0° bezeichnet.

Die Gröſsen p_{CO}^2 und $p_{CO_2}^2$ fallen aus (2) heraus, da wir beide gleich 1 setzen, so daſs

$$p_O = K.$$

K läſst sich dann einfach aus den Deville-Bucherer'schen Zahlen berechnen. CO_2 steht in der zitierten Abhandlung praktisch unter 1 Atm. Druck, CO unter $\frac{1.58}{10^{34.86}}$ und O_2 unter dem Drucke $^1/_2 \frac{1.58}{10^{34.86}}$, also nach dem Guldberg-Waage'sche Gesetz

$$K = \left(^1/_2 \frac{1.58}{10^{34.86}}\right) \cdot \left(\frac{1.58}{10^{34.86}}\right)^2 = {}^1/_2 \left(\frac{1.58}{10^{34.86}}\right)^3.$$

In unserem Falle müssen wir somit den Druck des durch Dissoziation gebildeten Sauerstoffes gleich dieser Zahl setzen

$$p_O = {}^1/_2 \left(\frac{1.58}{10^{34.86}}\right)^3$$

und Gleichung (2) nimmt die Form an:

$$E = 1.98 \cdot 243 \ln \frac{2 \cdot 10^{104.58}}{1.58^3}.$$

Die Spannung im Element ist demnach

$$\pi = \frac{1.98 \cdot 273}{4 \cdot 23039} \ln \frac{2 \cdot 10^{104.58}}{1.58^3} \text{ Volt},$$

das ist
$$\pi = \frac{0.0002}{4} T \log_{10} \frac{2 \cdot 10^{104.58}}{1.58^3} \text{Volt} = 1.46 \text{ Volt}.$$

Ein oberflächlicher Blick auf unsere Formel zeigt jetzt auch, daſs wir den endlichen Partialdruck der Kohlensäure gleich 1 setzen

konnten. Sei er in Wirklichkeit $= a$, so hätten wir streng genommen $\frac{a^3 \cdot 2 \cdot 10^{104.58}}{1.58^3}$ nehmen müssen; das ergäbe eine Zahl, die an unserm Resultate 1.46 Volt etwa erst die zweite, vielleicht die erste Decimale hinter dem Komma ändern würde.

Möglich im Falle unserer Annahme wäre ja noch immerhin, dafs der Sauerstoff mit gröfserer Geschwindigkeit der Platinelektrode zugeführt würde, als in jedem Augenblicke von dem Kohlenoxyd zur Bildung von CO_2 verbraucht wird, und ein zweiter Faktor könnte die Geschwindigkeit sein, mit der neues CO an Stelle des verbrauchten aus der umgebenden gasgesättigten Flüssigkeit in den Platinmohr eintritt.

Berechnet man nach dem Farraday'schen Gesetz die Menge Sauerstoff, welche pro Sekunde der Platinelektrode zugeführt wird bei einer Spannung von 0.5 Volt und einem Totalwiderstand von 10000 Ohm, wie er etwa bei unseren Versuchen gebraucht wurde, so ergiebt sich $4 \cdot 10^{-9}$ g Sauerstoff. Falls Platinmoor etwa das Hundertfache seines Volumens an CO absorbierte, würde bei den Dimensionen der Elektrode und der Dicke des Moors in mm (60×10 und 10^{-2}) das Gewicht des absorbierten Kohlenoxyds $15.6 \cdot 10^{-4}$ g betragen. Zu diesen Zahlen treten alsdann die verschiedenen ebenerwähnten Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle einer Berechnung.

Aus dem Partialdruck des Sauerstoffes zu $10^{-104.58}$ ergab sich bei unserer Auffassung als Spannung der Kette 1.46 Volt.

Sauerstoffatome in der Form von Ionen werden zuwandern, solange das Element geschlossen ist. Das Element polarisierte sich stets sehr schnell; während der 20—30 Sekunden der Messung ergab sich experimentell, wie angegeben wurde, ein Potential, das etwa zwischen den Werten 0.45 und 0.5 schwankte. Damit würde alsdann gesagt sein, dafs aus den beiden verschiedenen Geschwindigkeiten der Sauerstoffzufuhr und der Sauerstoffverbrennung zunächst eine diesem Potential entsprechende Sauerstoffmenge an der Elektrode resultieren würde. Ihr Partialdruck müfste, wie ein Blick in die obige Rechnung ergiebt, um 10^{-35} herum schwanken. Ist das Element länger in Thätigkeit, so steigt der Partialdruck des Sauerstoffes an der Platin-CO-Elektrode und dementsprechend nimmt die Spannung des Elementes ab. Das Element polarisiert sich.

In der oben besprochenen Kette Pt | CO_2 . . . . . . O | Pt würde sich in der Anode CO_2 nach Gleichung (1) zu sehr kleinem Teile zersetzen. Wir haben hier keine endliche Menge von CO,

infolgedessen mufs in der Gleichung (1a) der Faktor p^2_{CO} bedeutend kleiner, p_O aber bedeutend gröfser werden, die Spannung der Kette also abnehmen. Das ist in der That der Fall.

Doch läfst uns die Kette Pt | $\frac{CO}{CO_2}$ . . . . O | Pt mit ihren kleinen und dann sehr grofsen Werten gegenüber dieser Theorie im Stich. Sie ist hier gleichwohl mitgeteilt, da es nicht ausgeschlossen wäre, damit Einsicht in die Wirksamkeit anderweitiger Gasketten zu bekommen.

II. Versuche über das Borchers'sche Element.

Das Borchers'sche Gaselement hatte ursprünglich folgende Form: Ein Glasgefäfs wurde durch zwei Glasplatten, welche nicht ganz auf den Boden reichten, in drei Zellen geschieden. In die beiden äufseren Abteilungen wurden Kupferrohre zum Einleiten des Kohlenoxyds eingehängt; in die mittlere Abteilung tauchte eine Kohlenglocke ein, welcher Luft zugeleitet wurde. Als Elektrolyten dienten Kupferchlorürlösungen. Die Kohlenoxydzellen waren vor Luftzutritt durch Deckel geschützt.

Die Meinungen über die Ursachen der Wirksamkeit eines solchen Elementes sind geteilt. Es soll hier nicht auf alle in dieser Beziehung ausgesprochenen Ansichten eingegangen werden. Borchers nahm an, dafs die Wirksamkeit des Elementes darin besteht, dafs bei der Berührung von Kohlenoxyd mit Kupferchlorürlösungen eine Verbindung der Formel Cu_2COCl_2 entsteht und dafs solche die Neigung zeigt, mit Wasser zu zerfallen, nach der Gleichung:

$$Cu_2COCl_2 + H_2O = Cu_2 + 2HCl + CO_2.$$

Auf der anderen Seite ist Sauerstoff bestrebt, das Chlorür zu oxydieren:

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl + O = 2CuCl_2 + H_2O.$$

Nach Aufnahme des Kohlenoxyds auf der einen Seite und des Sauerstoffs auf der anderen, wird zwischen dem durch Kohlenoxyd in Abscheidung begriffenen Kupfer und dem durch Luftsauerstoff in Bildung begriffenen Kupferchlorid des Bestreben der Rückbildung von Kupferchlorür hervortreten:

$$CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2.$$

Gegen diese Ansicht ist von verschiedenen Seiten eingewendet worden, der elektrische Strom im Borchers'schen Gaselement rühre

von einer Corrosion der Kupferröhren her, während obige Gleichungen darin nicht stattfänden.

Wenngleich nun die verschiedenen Autoren ihre Meinung vielfach mit der Mitteilung experimentellen Materials verbunden haben, so schien es wünschenswert, im Anschluſs an die gewonnenen Erfahrungen über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxyds an der Platinplatte nunmehr einige orientierende Versuche dieser Wirksamkeit in einer Kupferchlorürlösung zu unternehmen.

Der Grundgedanke derselben war, von den Platinelektroden ausgehend durch allmähliche Auswechselung der einzelnen Bestandteile schlieſslich zum Aufbau des Borchers'schen Gaselementes zu gelangen, unter gleichzeitiger messender Verfolgung, was die Auswechselung der einzelnen Bestandteile jedesmal bewirkt, wie dies übrigens von Mond einerseits und Tatlow andererseits in ähnlicher Weise bereits geschehen ist.

Es sollte zunächst das Potential einer platinierten Platinplatte in Kupferchlorürlösung gegen die Normalelektrode bestimmt werden. Wenn auch hierbei eventuell nicht ohne weiteres der wirklich richtige Wert für diese Elektrode zu erwarten war,[1] so konnte die Messung doch dazu dienen, relativ die Potentiale Platin in Kupferchlorürlösung ohne Kohlenoxyd und mit Kohlenoxyd zu ermitteln, und so den Unterschied zu erfahren, den das Einleiten von Kohlenoxyd ausmacht. Die Kupferchlorürlösung bei allen folgenden Versuchen war auf folgende Weise hergestellt. Es wurde Cu_2Cl_2 zusammen mit metallischen Kupferstreifen und konz. Salzsäure in einer gut verkorkten Literflasche aufbewahrt. Bei längerem Stehen wird aus dem überschüssigen Kupfer Kupferchlorür gebildet, die Salzsäure wird aufgezehrt, so daſs die schmutzig braune Farbe der Cu_2Cl_2-Lösung verschwindet und stark verdünnter, wasserklarer Salzsäure weicht.

Es ist deshalb nötig, im Falle neuen Bedarfs zunächst konz. Salzsäure zuzugeben und bevor man die zum Gebrauche nötige Menge der Lösung abgieſst, tüchtig zu schütteln. Ein auf dem Glase befestigter graduierter Papierstreifen, der es möglich macht, die Standhöhe der Flüssigkeit vor und nach der Zugabe der konz. Salzsäure abzulesen, sowie die bekannte Konzentration der letzteren lassen alsdann die jedesmalige ungefähre Säurekonzentration der neu gebildeten gesättigten Kupferchlorürlösung leicht angeben.

---

[1] Vergl. Bancroft, *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 293.

Wurde Kohlenoxyd in die Kupferchlorürlösung eingeprefst, so hatte es stets zuvor Natronlauge und Pyrogallussäure zwecks Reinigung passiert.

Die Kupferchlorürlösung läfst sich nun nicht gut gegen die OSTWALD'sche Normalelektrode mit ihrer KCl-Lösung bestimmen, da Kaliumchlorid das Kupferchlorür sofort ausfällt und unangenehme Komplikationen eintreten. Es war daher nötig, eine besondere Normalelektrode zu konstruieren:

$$Hg \mid HgCl \mid {}^1/_1\text{-norm. } HCl = -0.53 \text{ Volt.}$$

Diese Spannung ergab sich bei mehrfach wiederholten Messungen gegen die OSTWALD'sche Elektrode als vollständig konstant.

Gegen diese Elektrode wurde Pt | Kupferchlorürlösung geschaltet. Der Apparat hierfür entsprach der OSTWALD'schen Normalelektrode, ein starkrandiges Standglas, am Boden eine Quecksilberschicht, darüber HgCl und bis zu $^3/_4$ Höhe $^1/_1$-norm. HCl. Auf den Rand des Gefäfses ist ein kleiner Pfropfen aufgeprefst. In seiner Mitte ist das Glasrohr festgeklemmt, welches bis zum Quecksilber führt und den Kupfer- resp. Platinleitungsdraht gegen die umgebende Flüssigkeit isoliert. Ein zweiter flacher Pfropfen schliefst das Standglas. Neben einem seitlichen halbkreisförmigen Ausschnitt für jenen kleinen Pfropfen sind in ihm zwei Löcher angebracht. Das eine dient zur Herstellung der einfachen Kommunikation mit dem Inneren, zum Auffüllen der HCl u. s. w., wenn der Apparat im Gebrauch ist. Für gewöhnlich ist es zugekorkt. Durch das zweite ist ein Thoncylinder geprefst (Höhe 9 cm Durchmesser $2^1/_2$ cm). Er birgt die Kupferchlorürlösung. Am oberen Rande aufgestrichenes Paraffin, und ein Kautschukpfropfen, durch den der Stiel der Platinelektrode als zweiter Pol des Elementes luftdicht hindurchgeht, verhindert Zutritt von irgend welchem Sauerstoff.

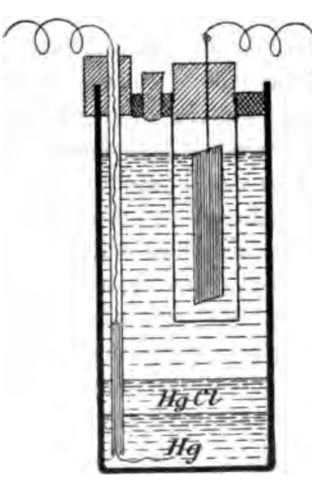


Fig. 4.

Der zweite flache Pfropfen umhüllt den Cylinder wie ein weiter Kragen, er mufs leicht mitsamt dem Cylinder auf das Standglas aufzusetzen und davon abzunehmen sein. Denn beim Gebrauch der Kette zeigte sich bald der Übelstand, dafs Cu_2Cl_2 in die $^1/_1$-norm. HCl hineindiffundiert und hier mit grüner Farbe basisches Kupfer-

chlorid bildet. Die Kette zeigte später ein ganz unregelmäfsiges Verhalten. Um das zu vermeiden, mufs nach jedesmaliger Messung die Kupferchlorürlösung entfernt werden. Am einfachsten ist es, den Thoncylinderinhalt in einen Kolben zu giefsen und hier verschlossen aufzubewahren. Auf diese Weise lassen sich beliebig viele Messungen mit derselben Lösung machen, gleichgültig ob dieselbe mit Kohlenoxyd gesättigt ist oder nicht. Die resp. Sättigung der Kupferchlorürlösung mit Kohlenoxyd mufs natürlich dementsprechend gesondert von der Normalelektrode vollzogen werden.

Um sicher zu sein, dafs die mit Kohlenoxyd gesättigte Lösung nach mehreren Messungen noch genügend Gas absorbiert enthielt, wurde eine Probe derselben in einem sehr kleinen, bis fast zum Rande gefüllten Erlenmeyer'schen Kölbchen aufs kochende Wasserbad gestellt. Auf das Kölbchen war ein langes Glasrohr vermittelst Kautschukpfropfens aufgesetzt. Derartig wurde dem bei der Erwärmung der Lösung aufsteigenden Gase ein schnelles Entweichen und Vermischen mit der Luft unmöglich gemacht. Beim raschen Entfernen des Kautschukpfropfens brachte ein brennender Span in dem Kölbchen eine kleine Explosion hervor, mit der charakteristischen blauen Flamme des Kohlenoxyds.

Versuch 1.:

$$\mathrm{Pt} \,\Big|\, \begin{matrix}\mathrm{CuCl}\\ \mathrm{HCl}\end{matrix} \,\Big|\, \mathrm{HCl} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{Hg}.$$

$$\longleftarrow$$

Die Messung der Kette ergab 0.18, und demgemäfs berechnet sich das Potential einer Platinplatte gegen Kupferchlorürlösung zu — **0.71** Volt.

Die Messung wurde hier wie in allen folgenden Fällen bei offener Kette gemacht.

Versuch 2.:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{CO} \,\Big|\, \begin{matrix}\mathrm{CuCl}\\ \mathrm{HCl}\end{matrix} \,\Big|\, \mathrm{HCl} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{Hg}.$$

$$\longleftarrow$$

Die Messung der Kette ergab 0.19—0.25, und demgemäfs berechnet sich das Potential der mit CO beladenen Platinplatte gegen die Kupferchlorürlösung zu . . . . . — **0.78** bis — **0.72** Volt.

Das Potential der Platinplatten in Kupferchlorürlösung war also dasselbe, gleichgültig ob die Lösung Kohlenoxyd enthält oder nicht. Dafs sie wirklich etwaigenfalls mit CO genügend erfüllt war, wurde, wie kurz vorher geschildert, mit der Flammenreaktion des

Kohlenoxyds auf dem Wasserbad nach gethaner Messung wiederholentlich nachgewiesen.

Hierdurch scheint es wohl durchaus festgestellt zu sein, dafs das Einleiten von Kohlenoxyd in eine Kupferchlorürlösung eine Potentialänderung derselben nicht oder in keiner nennenswerten Weise hervorbringt. Es sollte nun doch wenigstens dasjenige Potential des Kohlenoxyds, welches die damit gesättigte Platinplatte für sich allein giebt, zum Ausdruck kommen. Jedoch ist aber gerade bei Anwendung dieses Gesichtspunktes eine Potentialänderung nicht zu erwarten, da zufälligerweise diese beiden Potentiale sehr nahe an einander liegen.

Der Wert $\mathrm{Pt} \mid \mathrm{CO} \mid \mathrm{HCl}$ beträgt rund -0.65 Volt, ist also von dem Werte $\mathrm{Pt}\,\Big|\,\begin{matrix}\mathrm{CuCl}\\ \mathrm{HCl}\end{matrix}\,\Big| = -0.71$ nicht sehr verschieden. Demgemäfs sind diese Versuche nicht dafür entscheidend, ob dem Kohlenoxyd in der Kupferchlorürlösung eine besondere elektromotorische Wirksamkeit zukommt.

In den folgenden Fällen, in denen es sich um die Zusammensetzung von Elementen handelt, kam der Apparat Fig. 3 wieder zur Anwendung, mit der Einschaltung der Mittelelektrode

$$\mathrm{HCl} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{Hg} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{HCl},$$

zur mechanischen und chemischen Trennung von Anoden- und Kathodenraum und zum Schutz gegen Niveauschwankungen, wie sie durch Einleitung von Gasen (hier CO, O_2 u. s. w.) entstehen. Ein Überlaufen der HCl aus der Mittelelektrode in die resp. Flüssigkeiten in den Seitenschenkeln wird durch Wattepfropfen in den Horizontalröhren des Apparates verhindert.

Versuch 3. Es ergab zunächst die elektromotorische Kraft der Kette:

$$\mathrm{Pt}\,\Big|\,\begin{matrix}\mathrm{CuCl}\\ \mathrm{HCl}\end{matrix}\,\Big|\,\mathrm{HCl} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{Hg} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{HCl}\,\Big|\,\begin{matrix}\mathrm{CuCl}\\ \mathrm{HCl}\end{matrix}\,\Big|\,\mathrm{Pt}$$

den Wert Null, wie erwartet.

Versuch 4:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{O}\,\Big|\,\begin{matrix}\mathrm{CuCl}\\ \mathrm{HCl}\end{matrix}\,\Big|\,\mathrm{HCl} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{Hg} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{HCl}\,\Big|\,\begin{matrix}\mathrm{CuCl}\\ \mathrm{HCl}\end{matrix}\,\Big|\,\mathrm{Pt}.$$

In das Element wurde also jetzt Sauerstoff eingeleitet. Die elektromotorische Kraft desselben begann, sie betrug ca. **0.06** Volt.

Es ist klar, dafs sich hierbei die Kupferchlorürlösung oxydieren mufs. Da dieselbe sehr konzentriert war, ist ein Ende dieser Re-

aktion auf diese Weise nicht abzusehen gewesen, der nächste Schritt war daher der, die Kette:

Versuch 5:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{CuCl_2} \mid \mathrm{HCl} \mid \underleftarrow{\mathrm{HgCl} \mid \mathrm{Hg} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{HCl}} \;\Big|\; \begin{matrix}\mathrm{CuCl}\\ \mathrm{HCl}\end{matrix} \;\Big|\; \mathrm{Pt}$$

direkt zu messen, d. h. die Kupferchlorürlösung, die durch Sauerstoff teilweise oxydiert ist, durch eine vollständige Kupferchloridlösung zu ersetzen.

Die Kette hat den Wert . . . . **0.16** Volt.

Die Grenzen, zwischen welchen eine Kette aus Kupferchlorür mit unangreifbaren Elektroden beim einseitigen Einleiten von Sauerstoff schwanken wird, betragen also 0—0.16 Volt.

An dieser Stelle möchte die Bemerkung Platz finden, dafs sich aus der Kette 5 unter Zugrundelegung des in Versuch 1 gefundenen Einzelpotentials der Elektrode Pt | CuCl | = -0.71 für die Elektrode Pt | $CuCl_2$ das Potential -0.55 berechnet, in bester Übereinstimmung mit dem von Bancroft gefundenen Werte -0.56. Durch direkte Messung gegen eine Normalelektrode ist, das sei erwähnt, dieser Wert hingegen nicht zu erhalten. Das Potential Pt | $CuCl_2$ in HCl schwankte alsdann zwischen -0.8 und -1.

Der Strom in Kette 5 geht im Element vom Chlorür zum Chlorid. Die positive Elektrizität strömt also aufsen von der Chloridelektrode zur Chlorürelektrode. Das bedeutet, dafs an der Chloridelektrode die zweiwertigen $\overset{++}{\mathrm{Cu}}$-Ionen eine Ladung abgeben und sich in einwertige $\overset{+}{\mathrm{Cu}}$-Ionen verwandeln, während gleichzeitig an der Chlorürelektrode $\overset{+}{\mathrm{Cu}}$-Ionen in $\overset{++}{\mathrm{Cu}}$-Ionen sich verwandeln. Eine solche Kette funktioniert in der Weise, dafs schliefslich an beiden Elektroden ein Gemisch von Chlorür und Chlorid entsteht, solange, bis nach Herstellung der entsprechenden Konzentrationen die elektromotorische Kraft aufhört.

Versuch 6:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{CuCl_2} \mid \mathrm{HCl} \mid \underleftarrow{\mathrm{HgCl} \mid \mathrm{Hg} \mid \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{HCl} \mid \mathrm{CuCl}} \mid \mathrm{CO} \mid \mathrm{Pt}.$$

In die Kupferchlorid-Kupferchlorürkette wird jetzt Kohlenoxyd geleitet. Dieser Versuch entspricht nunmehr (nach den vorangehenden Auseinandersetzungen) völlig dem Borchers'schen Gaselement, wenn man es mit unangreifbaren Elektroden betreibt, denn wir können, wie wir gesehen haben, die Kupferchloridlösung als eine

Kupferchlorürlösung auffassen, in welche Sauerstoff eingeleitet wird; die Wirksamkeit der ersteren ist dann nur höchstens noch etwas bedeutender.

Die elektromotorische Kraft der Kette betrug . . 0.135 Volt. Die Stromrichtung in der Kette geht vom Kupferchlorür zum Chlorid, ganz entsprechend der Kette 5. Die elektromotorische Kraft der Kette ist als identisch mit derselben Kette anzusehen, der Unterschied von 0.025 ist kaum ins Gewicht fallend. Dies stimmt auch durchwegs mit der Erfahrung der Versuche 1 und 2, wonach das Einleiten des Kohlenoxydgases gar keinen Unterschied im Potential ausmacht.

Mit unangreifbaren (Platin-) Elektroden ist, dies folgt aus dem Vorstehenden, somit in dem Elemente Kupferchlorür, in welches einerseits Sauerstoff, andererseits Kohlenoxyd geleitet wird nicht mehr als ca. 0.1—0.5 Volt zu erzielen.

Eine, dieser ähnliche Kette, nämlich:

Kohle | Luft | CuCl | HCl | CuCl | CO | Kohle,

wurde von MOND gemessen, er fand 0.0015 Volt. Dieser viel geringere Wert mag, wie bei Kette 4 und 5 bemerkt, davon herrühren, dafs die Oxydation des Kupferchlorürs nur langsam in Kupferchlorid vor sich geht. Hingegen fand TATLOW bei der von ihm gemessenen Kette

Kohle | $CuCl_2$ | HCl | CuCl | CO | Kohle

den Werth 0.2 Volt in ungefährer Übereinstimmung mit diesen Versuchen.

In dem BORCHERS'schen Elemente sind aber Kupferelektroden vorhanden und demgemäfs wenden sich die folgenden Versuche nunmehr zur allmählichen Substituierung von Kupferelektroden unter steter Verfolgung der einzelnen hierbei auftretenden Änderungen.

Versuch 7:

Cu | $CuCl_2$ | HCl | HgCl | Hg | HgCl | HCl | CuCl | Pt.

$\longrightarrow$

Zunächst wurde das Platin der Sauerstoffelektrode (Kupferchlorid = Kupferchlorür + Sauerstoff) substituiert.

Die elektromotorische Kraft des Elementes erhöht sich sofort und ergiebt sich zu . . . . 0.4 Volt.

Es ist dies ein Zeichen, dafs sich jetzt über die Oxydationskette eine Voltakombination (ein chemisches Potential) superponiert.

Hierfür giebt uns auch sogleich die Stromrichtung ein deutliches

Zeichen, sie geht jetzt im Element vom Kupfer (Kupferchlorid) zum Platin, während früher das Umgekehrte der Fall war.

Wir können die Spannung dieses Elementes auf folgende Weise abschätzen und verstehen. Eine Kupferelektrode in einer normalen Lösung von Kupferionen besitzt nach NEUMANN[1] den Wert — 0.52 bis — 0.62, je nachdem Sulfat oder Nitrat angewendet ist.

Ein ähnliches chemisches Potential können wir in dem Chlorid voraussetzen. Die elektrolytische Lösungstension des Kupfers ist sehr klein. Aus den Kupferlösungen hat daher das Kupfer stets das Bestreben, herauszugehen. Diese Tendenz mufs sich aber in der Kupferchlorürlösung an der Platinplatte in erhöhtem Mafse geltend machen, da diese Platte kaum einen merklichen Kupferlösungsdruck besitzen wird, da sie zu Anfang gewifs nur in äufserst minimalem Mafse verkupfert sein wird. Demnach wird das Kupfer an der Platinelektrode die gröfsere Tendenz haben, herauszugehen, als an der Kupferelektrode, der Strom wird daher im Elektrolyten vom Kupfer zum Platin gehen, hier das Kupfer ausfällen und dort in Lösung bringen. Von der hierdurch entstehenden elektromotorischen Kraft, die wir nicht kennen, ist natürlich die umgekehrte Stromrichtungstendenz der Chlorür-Chloridkette, die wir zu 0.16 Volt fanden, abzuziehen. Da der gefundene Wert 0.4 Volt beträgt, so wird die unbekannte elektromotorische Kraft ca. 0.56 Volt betragen.

Versuch 8:

$$Pt \mid CuCl_2 \mid HCl \mid HgCl \mid Hg \mid HgCl \mid HCl \mid CuCl \mid Cu.$$
$$\longleftarrow$$

Das Kupfer wird jetzt in der ursprünglichen Kombination an der Seite des Chlorürs statt des Platins substituiert. Wir erhalten abermals ein chemisches Potential.

Es beträgt die elektromotorische Kraft der Kette . **0.48** Volt.

Der Strom geht jetzt ebenfalls vom Kupfer zum Platin, d. h. diesmal vom Chlorür zum Chlorid (im Elektrolyten). Da diese Stromrichtung auch die Tendenz der Chlorür-Chloridkette ist, so werden sich die elektromotorischen Kräfte addieren. Doch wird die Tendenz des Kupfers, (aus der Chloridlösung) an das Platin herauszugehen, nicht mehr in dem Mafse vorwiegen, über die Tendenz (aus der Chlorürlösung) an das Kupfer zu gehen, wie dies im vorigen Versuche (aus den resp. Chlorür- und Chloridlösungen) der Fall war. In der Chloridlösung wird der Potentialsprung kleiner, da hier

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 193.

Über die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins.

Von

L. Marino.

In dem Protokoll der russischen chemischen Gesellschaft (4. Februar 1899) ist angegeben, dafs Tanatar Ammoniumsulfat durch Einwirkung des chlorwasserstoffsauren Hydroxylamins auf eine Lösung schwefliger Säure erhält. In dem „Bericht deutsch. chemischer Gesellschaft **32**, 241" beschreibt Tanatar seine darüber angestellten Versuche, und im folgenden Hefte spricht Raschig die Meinung aus, dafs das von Tanatar erhaltene Salz nicht Ammoniumsulfat sei, sondern Amidosulfonsäure, und dafs es sich deshalb nicht um eine Oxydation, sondern um eine glatte Kondensation der schwefligen Säure handele.

Da es aber nach dem, was Raschig über die Arbeit von Tanatar sagt, scheint, dafs er im Glauben ist, dieser sei der erste gewesen, der die anorganischen Oxydationsreaktionen des Hydroxylamins beschrieben hat, sei es mir erlaubt, zu erinnern, dafs Prof. Piccini schon im Jahre 1895[1] bewiesen hat, dafs Hydroxylamin in Schwefelsäurelösung das V_2O_3 in V_2O_4 umwandelt, und sich vorbehalten hat, das vollständige Studium ähnlicher Oxydationsreaktionen zu unternehmen, mit denen ich mich auf seinen Rat seit einiger Zeit beschäftige. Und da ich schon habe feststellen können, dafs mehrere niedrigere Oxyde der Metalle und Nichtmetalle durch Hydroxylamin in höhere Oxyde umgewandelt werden, behalte ich mir vor, meine Versuche zu beschreiben, wenn sie vervollständigt sein werden.

Es sei hier nur erwähnt, dafs ich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf schweflige Säure, in Übereinstimmung mit dem Resultate von Raschig, aus der mit Barytwasser behandelten Flüssigkeit das Baryumsalz der Amidosulfonsäure in seideglänzenden Nadeln erhalten habe.

[1] *Orosi* (1895) 18, 258—259; *Z. anorg. Chem.* (1896) **11**, 111; *Gazz. chim.* (1895) [2] 25, 456; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 271 (Referat). Es ist zu bemerken, dafs, durch ein Versehen, in der „Zeitschr. f. anorg. Chem." der Satz fehlt, doch ist dies übrigens leicht ersichtlich, da der quantitative Beweis dieser Reaktion angeführt ist.

Florenz, Pharm.-chem. Laborat. des Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1899.

Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik.

Von

R. Abegg und G. Bodländer.

Inhalt: Einleitung: Elektroaffinität. I. Elektroaffinität und Löslichkeit. II. Elektroaffinität und Dissoziationsgrad. III. Elektroaffinität und Komplexbildung: 1. Neutralteil. 2. Einzelion. 3. Einfache Neutralteile. 4. Hydrate. Schluſs: Beziehungen zum periodischen System. Probleme.

Während die Systematik der organischen Verbindungen sich in sehr vollkommener Weise mit Hilfe des Valenzbegriffes und der sich daraus ergebenden Konstitutionsformeln begründen lieſs, läſst dieses Grundprinzip bei der Anordnung der anorganischen Verbindungen fast vollständig im Stich.

Der Grund hierfür ist zunächst darin zu finden, daſs in den typischen organischen Verbindungen wenige Elemente eine fast kontinuierlich variierbare Reihe mannigfachster Gruppierungen liefern; die anorganischen Verbindungen dagegen zeigen bei ihrer viel gröſseren Mannigfaltigkeit des Baumateriales eine weit geringere Variabilität in der Gruppierung, so daſs die groſsen Verschiedenheiten der Zusammensetzung selbst der nächststehenden in der verhältnismäſsig kleinen Zahl anorganischer Verbindungen ein eingehendes Studium ihrer Konstitution verhindert.

Ferner steht die auffällige Stabilität der Mehrzahl organischer Verbindungen augenscheinlich in engstem Zusammenhange mit dem Mangel an elektrolytischer Dissoziationsfähigkeit, so daſs der Zusammenhalt dieser Verbindungen so gut wie ausschlieſslich auf der direkten Bindungsfähigkeit der Atome unter sich beruht. Insbesondere sind elektrolytische Dissoziationen, durch welche Bindungen am Kohlenstoff gelöst werden, kaum je mit Sicherheit beobachtet. Für die meisten anorganischen Verbindungen ist die

Ionenspaltung jedoch geradezu charakteristisch. Die Leichtigkeit, mit welcher in anorganischen Stoffen Bindungen zwischen Atom und Atom gelöst und durch solche zwischen Atom und Elektrizität ersetzt werden, bewirkt, dafs von mehreren möglichen Atomkonfigurationen des undissoziierten Teiles meist nur die stabilste existenzfähig ist, und somit anorganische Isomeriefälle grosse Seltenheiten sind.

Da also für die Existenz der anorganischen Verbindungen nicht so sehr die Affinität der Atome zu einander, als vielmehr diejenige der Atome oder Gruppen zur elektrischen Ladung ausschlaggebende Bedeutung besitzt, so erscheint es zweckmäfsig, diese Verwandtschaft der Elemente und Radikale zur Elektrizität als Grundlage für eine Systematik der anorganischen Verbindungen zu wählen. Man kann die Ionen als gesättigte chemische Verbindungen betrachten,[1] deren einer Bestandteil ihre (positive oder negative) Ladung oder das Elektron bildet. Für einen Vergleich der chemischen Eigenschaften der Elemente eignen sich ihre Verbindungen mit Elektron besser, als solche mit einem bestimmten materiellen Atom, da die Verbindungsfähigkeit des ersteren viel ausgedehnter als diejenige irgend eines der anderen ist. Dabei ist besonders hervorzuheben, dafs man zwischen der Verwandtschaft zu +- und —-Elektron keinen Wesensunterschied anzunehmen braucht, sondern eine grofse Verwandtschaft zu —-Elektron als eine entsprechend geringe zu +-Elektron formulieren kann. Damit gewinnt man eine Einheitlichkeit der Vergleichsbasis, die man auf Grund atomarer Verbindungen niemals erreichen kann.

Als ein ganz besonderer Vorzug dieser Auffassungsweise ist es anzusehen, dafs man, wie sich zeigen wird, hierdurch über das grofse Gebiet der komplexen oder Molekularverbindungen einen Überblick gewinnt, der dieselben mit den einfachen einheitlich zusammenzufassen gestattet. Während man bis jetzt die Affinität der Atome zu einander nicht durch exakte Zahlen unmittelbar bestimmen kann, läfst sich die Verwandtschaft zum Elektron für eine Reihe von Atomen und Radikalen durch Messung von Zersetzungsspannungen und elektromotorischen Kräften zahlenmäfsig ausdrücken. Die Bildungswärme der Verbindungen könnte zwar ebenfalls als Mafs der Affinität ihrer Atome aufgefafst werden, indessen ist dieselbe kein Mafs der maximalen Arbeit, die die Energie des Verbindungsvorganges ausdrückt, und ferner ist sie nicht für die Komponenten

[1] Nernst, *Theor. Chem.* (2. Aufl. 1898), S. 347.

getrennt zu ermitteln, da sie keine additive Gröfse ist.. Die Zersetzungsspannung oder die Lösungstension mifst dagegen direkt die freie Energie der Bindung von Materie an Elektron, und kann deshalb mit Le Blanc passend als Haftintensität bezeichnet werden.

Für die Energie, mit der in den einatomigen Ionen die Elektrizität an den Atomen haftet, ist ein gewisses Mafs in der Zersetzungsspannung gegeben. Es ist festgestellt worden, dafs die Spannung, welche nötig ist, um aus einem stark dissoziierten Salze ein bestimmtes Metall abzuscheiden, unabhängig ist von der Natur des anderen Bestandteiles des Salzes. Es ist also die Zersetzungsspannung eines stark dissoziierten Salzes eine rein additive Eigenschaft seiner Kationen und Anionen. Indem man die Zersetzungsspannung für irgend ein Ion, nach dem Vorgange von Nernst für das Wasserstoffion, gleich Null setzt, erhält man aus der Zersetzungsspannung der Salze, Basen und Säuren folgende Werte für die Zersetzungsspannungen ihrer Ionen:

Na	+ 2.8 (?) Volt	H	± 0 Volt		
Mg	+ 1.47 (?)	Sb	$< -$ 0.13		
Al	+ 1.28 (?)	Bi	$< -$ 0.25		
Mn	+ 1.06	As	$< -$ 0.31		
Zn	+ 0.74	$\overset{\text{II}}{\text{Cu}}$	− 0.34	Cl	+ 1.31
Cd	+ 0.38	Ag	− 0.78	Br	+ 0.94
$\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$	+ 0.33	$\overset{\text{I}}{\text{Hg}}$	− 0.79	J	+ 0.52
$\overset{\text{I}}{\text{Tl}}$	+ 0.30	$\overset{\text{II}}{\text{Pd}}$	$< -$ 0.82 (?)		
Ni	+ 0.22	$\overset{\text{IV}}{\text{Pt}}$	$< -$ 0.94 (?)		
Co	+ 0.22	$\overset{\text{III}}{\text{Au}}$	$< -$ 1.10 (?)		
Pb	+ 0.17				
$\overset{\text{II}}{\text{Sn}}$	+ 0.16				

Die Zersetzungsspannungen gelten für Lösungen, die für die zu entladenden Ionen normal sind. Für Sb, Bi, As, Pd, Pt, Au lassen sich Lösungen von normaler Ionenkonzentration nicht darstellen und die Konzentration ihrer Ionen in den untersuchten Lösungen ist nicht bekannt, so dafs eine Reduktion auf normale Konzentration nicht ausführbar ist. Sicher ist sie viel geringer, so dafs die vergleichbaren Zahlen noch erheblich kleiner (negativ gröfser) als die obigen sind.

Da die Werte der Zersetzungsspannungen sich ändern, wenn die Konzentration der Ionen sich ändert, können sie nicht ein direktes Mafs der Intensität sein, mit der ein Einzelatom seine

Ladung festhält. Für einwertige Ionen nimmt ja die Zersetzungsspannung um 0.058 Volt zu, wenn die Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz abnimmt. Die Zersetzungsspannung verändert sich auch im nämlichen Verhältnis, wenn die Konzentration der entladenen Ionen, der freien Atome, sich ändert. Nur in dem Falle würde die Zersetzungsspannung ein wirkliches Mafs der Anziehung zwischen Atom und Elektron sein, wenn die Konzentration der Ionen und der entladenen Atome die gleiche wäre. Nach der Entladung verschwinden aber die Atome fast vollständig aus der Lösung und ihre Konzentration in dieser ist so klein, dafs sie sich bisher nicht hat feststellen lassen. Die Atome des Chlors, Broms und Jods treten nach der Entladung zu Molekeln zusammen, deren Dissoziation bei mäfsigen Temperaturen nicht nachweisbar ist. Gleiches gilt für die Wasserstoffatome. Die Molekeln der Metalle dagegen sind bekanntlich meist einatomig, so dafs die Löslichkeit der Metalle auch ihre Atomkonzentration ergeben würde. Es ist aber auch diese Löslichkeit nicht nachweisbar, geschweige denn messbar. Da die Konzentration der Atome jedenfalls bei weitem geringer ist, als normal, so wird bei dem Übergang der entladenen Atome von der Normalkonzentration, mit der sie ausgeschieden werden, auf die der Sättigung des Lösungsmittels entsprechende geringe Konzentration ein grofser Betrag an arbeitsfähiger Energie frei, und um diesen Betrag erscheint die gemessene Zersetzungsspannung niedriger als die wirkliche.

Nur dann können wir die gemessene Zersetzungsspannung als Mafs der wahren Haftintensität ansehen, wenn wir annehmen dürfen, dafs alle Atome die gleiche Löslichkeit besitzen. Es würde dann die wahre Haftintensität sich von der gefundenen um den gleichen Betrag unterscheiden, die Reihenfolge der nach den wahren Haftintensitäten geordneten Elemente bliebe aber dieselbe, wie die oben gegebene. Es scheint in der That, als wenn die Annahme von der gleichen Atomlöslichkeit aller Elemente angenähert richtig sei. Es spricht hierfür der Umstand, dafs manche Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen, die von ihren wahren Haftintensitäten abhängen, dieselbe Reihenfolge der Elemente ergeben, wie die gefundenen Haftintensitäten. Das gilt insbesondere für die nachher zu behandelnden Löslichkeiten, die Dissoziationsgrade und die Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen.

Noch schwieriger ist die Bestimmung der wahren Haftintensität solcher Ionen, die nicht aus Einzelatomen, sondern aus Atomgruppen

aufgebaut sind. Im allgemeinen können die zusammengesetzten Ionen nach ihrer Entladung nicht bestehen bleiben, sondern sie erleiden Umsetzungen. Nur die Cyanionen und die Ionen HSO_4 und HCO_3 bleiben unter gewissen Umständen nach der Entladung erhalten, indem je zwei zu einer Molekel zusammentreten. Bei ihnen ist jedoch die Konzentration der nichtpolymerisierten entladenen Gruppen ebenso unbestimmbar, wie bei den Halogenen. Meist findet bei der Entladung eines komplexen Ions eine chemische Umsetzung statt, durch die die aktive Menge des aus dem Ion bei der Neutralisation entstehenden Restes bis auf einen minimalen unbestimmbaren Rest vernichtet wird. Man kann auch die Zersetzungsspannungen von Ionen OH, SO_4, NO_3 messen, aber man erhält durch diese Messung keinen Aufschlufs über die wahre Zersetzungsspannung der Gruppen, da bei ihnen infolge der sekundären chemischen Umsetzungen die neutralen Reste in viel stärkerem Mafse zum Verschwinden gebracht werden, als durch die blofse Polymerisation oder durch die Kleinheit der Löslichkeit. Man kann aber auch in diesen Fällen, wie weiter unten gezeigt werden wird, die wahre Haftintensität wenigstens schätzungsweise aus der Löslichkeit und der Neigung, komplexe Verbindungen zu bilden, ermitteln.

I. Elektroaffinität[1] und Löslichkeit.

Bei der Auflösung eines Elektrolyten in Wasser findet bekanntlich eine in den meisten Fällen sehr weit gehende Bildung entgegengesetzt geladener Ionen aus den Bestandteilen des Elektrolyten statt. Es ist diese Bildung der Ionen eine Folge der gröfseren Tendenz der Atome und Gruppen, sich mit elektrischen Ladungen statt mit einander zu verbinden. Die Menge der in der Lösung eines Elektrolyten vorhandenen Ionen wächst im allgemeinen beständig mit zunehmender Konzentration der Lösung. Die Zunahme findet ihre Grenze an der Konzentration, bei der die Lösung gesättigt ist. Wir können erwarten, dafs diese Grenze um so höher liegen wird, je gröfser die Tendenz der Bestandteile des Elektrolyten ist, in Ionen überzugehen. Die Grenze ist abhängig von der Tendenz sowohl seines positiven wie negativen Bestandteiles. H a t e i n e r v o n b e i d e n B e s t a n d t e i l e n e i n e s e h r g r o f s e T e n d e n z, I o n e n z u b i l d e n, so

[1] „Elektroaffinität", „Ionisierungstendenz" und „wahre Haftintensität" bezeichnen im folgenden denselben Begriff.

wird er dem anderen Bestandteil diese Tendenz aufzwingen, auch wenn jener für sich nur geringe Ionisierungstendenz besitzt. In einer Reihe von Salzen, die einen Bestandteil gemeinsam haben, z. B. in der Reihe der Chloride oder der Salze eines Metalls mit verschiedenen Säuren, wird die Löslichkeit um so mehr zunehmen, je gröfser die Tendenz des variierenden Bestandteiles zur Ionisierung ist.

Wir finden in der That, dafs diese Annahmen in sehr vielen Fällen Bestätigung finden. Bodländer[1] hat gezeigt, dafs in der Reihe der Jodide, Bromide, Chloride, Hydroxyde und Sulfide die Löslichkeit mit der an der Haftintensität gemessenen Ionisierungstendenz des Metalles zunimmt. Am unlöslichsten sind die Merkuro- und die Silbersalze; es folgen die Cupro-, Blei-, Thallo-, Cadmium- und Zinksalze mit einer mit der Haftintensität der Metalle steigenden Löslichkeit. Der Einflufs der Elektroaffinität der Metalle kann sich nur darin geltend machen, dafs die Konzentration der Ionen in der gesättigten Lösung einen möglichst hohen Wert erreicht. Die grofse Löslichkeit des Platini-, Auri- und Merkurichlorids spricht nicht gegen die angegebene Gesetzmäfsigkeit, da diese Salze nur äufserst wenig in Ionen zerfallen sind. Bei den Nitraten zeigt sich eine solche Regelmäfsigkeit in der Zunahme der Löslichkeit mit der Ionisierungstendenz des Metalles keineswegs. Hier zwingt die überaus grofse Ionisierungstendenz des Restes NO_3 dem Metall die Ladungen auf, auch wenn dieses für sich nur eine geringe Elektroaffinität besitzt. Ähnliches gilt für andere Säuren, deren Anionen hohe Haftintensität besitzen.

Bei verschiedenen Salzen desselben Metalles steigt meist die Löslichkeit mit zunehmender Elektroaffinität des Anions. Bei den Haloïden des Quecksilbers, Silbers, des einwertigen Kupfers und Thalliums und des Bleis nimmt die Löslichkeit vom Jodid zum Bromid zum Chlorid zu.[2] Schwefel hat weit geringere Elektroaffinität als Jod, und es sind dementsprechend die meisten Sulfide weniger löslich als die Jodide. Die starke Ionisierungstendenz der Alkali- und Erdalkalimetalle zwingt den Anionen auch von schwächster Ionisierungstendenz die Ladungen auf und bewirkt, dafs im allgemeinen die Alkalisalze leicht löslich sind. Die Haftintensität der Alkalimetalle ist noch nicht genau ermittelt; sie ist jedenfalls gröfser, als die der übrigen Metalle.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 68.

[2] Vergl. die Tabelle.

Tabelle der Löslichkeiten und Bildungswärmen Q (in K pro Äquivalent).

	Chloride	Q	Bromide	Q	Jodide	Q
Ag . .	$1.25.10^{-5}$	294	$6.6.10^{-7}$	228	$0.97.10^{-8}$	138
Hg^{I} . .	$1.26.10^{-5}$	315	$9.1.10^{-7}$	242	—	141
Pb . .	0.056	414	0.04	322	0.006	199
Tl^{I} . .	0.0146	485	0.02	412	0.00025	302
Zn . .	9	485	>9.8	379	>6.9	246
Na . .	5.4	976	>6.9	857	>3.1	691
K . .	3.9	1056	4.6	951	6.0	801

Indessen ist die Ionenlöslichkeit keine einfache Funktion der Haftintensitäten und ihnen nicht in allen Fällen direkt proportional. Wir können uns den Prozefs der Ionisierung eines Salzes so vorstellen, dafs zunächst das Salz in seine ungeladenen Bestandteile zerfällt, also Chlornatrium in Chlor und Natrium, Ammoniumnitrat in die neutralen Gruppen NH_4 und NO_3 und dafs dann die freien Atome oder Gruppen unter Aufnahme elektrischer Ladungen in Ionen übergehen. Je fester die Atombindung in den Molekeln ist, um so geringer wird dieser nichtelektrolytische Zerfall sein. Wir wissen, dafs Jodwasserstoff schon bei mäfsiger Temperaturerhöhung merklich in Jod und Wasserstoff zerfällt, während Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff bei gleicher Temperatur noch keine direkt nachweisbare, unelektrolytische Dissoziation zeigen. Die Oxyde des Silbers und des Quecksilbers zerfallen weit leichter in Metall und Sauerstoff als die des Kupfers, diese leichter als die des Zinks oder der Alkalimetalle. Es nimmt also im allgemeinen die Festigkeit der Atombindung in derselben Reihenfolge zu, wie die Festigkeit der Elektrizitätsbindung, die Haftintensität.

Indessen steigt die Festigkeit der Atombindung nicht proportional den Haftintensitäten. Solange die Haftintensitäten klein sind, wächst die Atomaffinität langsamer als die Elektroaffinitäten; sind letztere sehr grofs, so steigt die Festigkeit der Atombindung stärker als die Haftintensitäten.

Man hat für die Festigkeit der Atombindung ein gewisses, wenn auch nicht genaues Mafs in der Bildungswärme der festen Salze. Je gröfser die Bildungswärme ist, um so mehr Arbeit mufs aufgewandt werden, um die Verbindung in ihre Bestandteile zu trennen. Ein genaues Mafs dieser Arbeit ist allerdings nicht die

Bildungswärme, sondern die freie Bildungsenergie. Diese läſst sich aber direkt nur schwer bestimmen, und man kann an ihrer Stelle die meist wenig verschiedene Bildungswärme benutzen.

Die Zersetzungsspannung einer Verbindung ist nur für eine Lösung bestimmter Konzentration eine bestimmte Gröſse. Sie ist für die gesättigte Lösung eines Salzes der freien Bildungsenergie gleich. Je konzentrierter die Lösung ist, um so geringer ist die Zersetzungsspannung, d. h. um so leichter läſst sich die Ladung von den Ionen entfernen. Von der freien Bildungsenergie unterscheidet sich die Zerzetzungsspannung dadurch wesentlich, daſs nur sie sich additiv aus den Zersetzungsspannungen der einzelnen Ionen zusammensetzt, während die freie Bildungsenergie nur im allgemeinen von der Natur der Bestandteile abhängt, aber in jedem Falle einen individuellen Charakter hat, da sie schon für verschiedene Modifikationen derselben Verbindung verschiedenen Wert besitzt. Man kann aber die freie Bildungsenergie mit Hilfe der Ionenlöslichkeit der Verbindung zu der additiven Zersetzungsspannung in Beziehung bringen. Für gesättigte Lösungen sind beide gleich groſs. Die Zersetzungsspannungen der gesättigten Lösungen unterscheiden sich von den Zersetzungsspannungen bei normaler Konzentration um einen nur von der Ionenkonzentration der gesättigten Lösung abhängigen Betrag. Es gilt also die Formel:

$$E_s = E_a + E_k - 0.116\ (0.087,\ 0.058) \log p$$

oder

$$0.116\ (0.087,\ 0.058) \log p = E_a + E_k - E_s.$$

E_s bedeutet die freie Bildungsenergie, E_a und E_k die Zersetzungsspannungen von Anion und Kation in normaler Lösung, p die Normalität der Ionen in der gesättigten Lösung. Die drei Zahlenfaktoren gelten für ein- und ein-, ein- und zwei- und zwei- und zweiwertige Salze. Es ist also die Löslichkeit der Ionen um so gröſser, je gröſser der Unterschied ist zwischen der Summe der Zersetzungsspannungen und der freien Bildungsenergie. Eine Zunahme der letzteren bedingt geringere Löslichkeit, weil dann die Aufspaltung der Molekeln in die neutralen Atome geringer ist. Eine Zunnahme der Zersetzungsspannungen bedingt eine Zunahme der Ionenlöslichkeit, weil sie zum Ausdruck bringt, daſs die aus den Molekeln abgespaltenen Atome um so leichter in Ionen übergehen.

Bodländer[1] hat gezeigt, daſs man nach dieser Formel die Lös-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 55.

lichkeit der Gröfsenordnung nach berechnen kann, wenn man an Stelle der freien Bildungsenergie die ihr nur angenähert gleiche Bildungswärme setzt.

Wenn die Bildungsenergien aller Elektrolyte gleich grofs wären, würde ihre Löslichkeit genau den Haftintensitäten der Ionen parallel gehen und mit diesen steigen. In Wirklichkeit zeigt sich aber, dafs nicht nur die Haftintensität (= Elektrizitätsbindungsbestreben) beim Übergang vom edleren zum unedleren Metall steigt, sondern auch die Bildungsenergie (= Atombindungsbestreben). Die Bildungsenergie des Chlorbleis ist gröfser als die des Chlorsilbers, diese gröfser als die des Jodsilbers. Man ersieht das sowohl, wenn man die Bildungswärmen vergleicht,[1] als wenn man die freien Bildungsenergien ihrem genauen Werte nach aus der Löslichkeit berechnet.

Wenn die Haftintensitäten in der Reihe der Metalle und Säurereste ebenso schnell wachsen würden, wie die Bildungsenergien, würden die Löslichkeiten aller Elektrolyte gleich grofs sein. Darin, dafs die Haftintensitäten schneller wachsen als die Bildungsenergien, zeigt sich der überwiegende Einflufs der Tendenz der Atome, sich mit elektrischen Ladungen zu Ionen zu verbinden. Es wächst bis zu einer gewissen Grenze die Summe $E_a + E_k - E_s$ angenähert einer gewissen Potenz von $E_a + E_k$ proportional. Ein einfaches Gesetz, welches das Anwachsen beherrscht, konnte aber bisher nicht aufgefunden werden, und es ist auch nicht wahrscheinlich, dafs ein solches besteht. Feste Stoffe zeigen ganz allgemein die Eigenschaft der Polymorphie; sie können in mehreren Modifikationen auftreten, die sich von einander durch den Energieinhalt und demnach auch durch die Löslichkeit unterscheiden. Wenn wir die Bildungsenergien verschiedener Salze vergleichen, so wählen wir von den Bildungsenergien der verschiedenen Modifikationen jedes Salzes die aus, die der bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck stabilsten Modifikation entspricht. Es ist aber keineswegs sicher, sogar wenig wahrscheinlich, dafs die bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikationen der verschiedenen Salze diejenigen sind, die einander am meisten analog, am besten vergleichbar sind. Jedes Salz, das wir zum Vergleich heranziehen, bringt einen individuellen Faktor mit sich, die besondere, zufällige Modifikation. Wenn wir alle Salze im gleichen Zustande, vielleicht im amorphen, vergleichen könnten,

---

[1] Siehe Spalte Q in obiger Tabelle (S. 459) der Löslichkeiten.

würde die Gesetzmäfsigkeit in den Bildungsenergien und den Löslichkeiten deutlicher sein. Dazu kommt, dafs auch keineswegs die gleiche Temperatur für die Löslichkeit einem rationellen Vergleich verschiedener Salze entspricht, doch ist auch hierüber noch nichts bekannt.

Immerhin erkennt man aus der obigen Tabelle, dafs ein regelmäfsiges Ansteigen der Löslichkeit mit der Ionisierungstendenz vorhanden ist. Eine auffällige immer wiederkehrende Erscheinung aber ist es, dafs dies nur gilt, solange die Löslichkeit einen gewissen Wert nicht überschritten hat. Im Gebiete der leicht löslichen Salze, oder vielmehr der Salze mit sehr hoher Haftintensität von Anion oder Kation tritt eine Umkehrung ein; die Löslichkeit steigt nicht mit zunehmender Haftintensität, sondern sie sinkt. Die Chloride der Alkalimetalle sind weniger löslich als die des Zinks, Magnesiums oder Calciums, die Chloride der Alkalimetalle weniger löslich als die Jodide, die Kaliumsalze meist weniger löslich als die Natriumsalze.

Auch diese Thatsachen, die der Regel von der zunehmenden Löslichkeit bei steigender Haftintensität der Ionen widersprechen, lassen sich darauf zurückführen, dafs die festen Salze, deren Löslichkeiten verglichen werden, sich nicht eigentlich im vergleichbaren Zustande befinden. Bei der Auflösung eines festen Salzes kann Arbeit gewonnen werden. Je leichter löslich ein Salz ist, um so gröfser ist unter sonst gleichen Bedingungen sein Inhalt an arbeitsfähiger Energie. Wenn die Zunahme der Löslichkeit mit zunehmender Haftintensität in demselben Verhältnis fortginge, wie bei den wenig löslichen Salzen, so müfste die Löslichkeit solcher Salze, die aus Ionen von grofser Haftintensität bestehen, eine ungeheure sein. Wenn schon die Löslichkeit des Chlorzinks eine so sehr grofse ist — weit mehr als 10-normal für das Anhydrid — müfste die Löslichkeit des Chlornatriums einen unmöglich hohen Wert besitzen. Der Zunahme der Haftintensitäten von 1.52 beim Übergang vom Silber zum Zink entspricht eine Löslichkeitssteigerung der Chloride um das Millionenfache. Die Haftintensität der Natriumionen ist um etwa 2 Volt gröfser als die der Zinkionen. Würde die Löslichkeit des Chlornatriums entsprechend gröfser sein als die des Chlorzinks (also ca. 10 millionenfach normal!), so hätte das feste Salz einen sehr grofsen Vorrat an freier Energie, der etwa der eines Explosivstoffes vergleichbar wäre. Solche Stoffe mit grofser freier Energie sind aber nicht beständig, und es ist aus diesem Grunde wahrscheinlich, dafs sich ein festes Salz mit

weit geringerer freier Energie bildet, welches dann aber dem Chlorzink und dem Chlorsilber nicht mehr direkt vergleichbar ist. Ob der Übergang der leichter löslichen in die beständige Modifikation durch Polymerisation oder einen anderen Vorgang erfolgt, läfst sich nicht entscheiden. Es nimmt jedenfalls infolge dieses Vorganges die Bildungsenergie beim Übergang vom Chlorzink zum Chlornatrium schneller zu als die Haftintensität.

Gewisse Salze zeigen eine abnorm geringe Löslichkeit, die sich nach der Haftintensität der Ionen nicht voraussehen läfst. Es gehören hierher das Kaliumplatinchlorid, das Baryumsulfat, die Fluoride des Calciums, Magnesiums u. s. w. Es besitzt in diesen Fällen die freie Bildungsenergie einen abnorm hohen Wert, der sich von der Bildungsenergie ähnlicher Salze, des Natriumplatinchlorids, des Magnesiumsulfats, der Alkalifluoride, wesentlich unterscheidet. Man mufs annehmen, dafs auch hier der individuelle Charakter der ausgeschiedenen Modifikation eine besondere Rolle spielt, so dafs die geringe Löslichkeit wesentlich eine Funktion des Bodenkörpers, nicht der Haftintensität der gelösten Ionen ist. Es wird die Konzentration der undissoziierten Molekeln fast auf Null herabgesetzt und dadurch sekundär, nach dem Massenwirkungsgesetz, die Ionenlöslichkeit erniedrigt.

II. Elektroaffinität und Dissoziationsgrad.

Wenn es auch den Anschein haben könnte, als ob gerade der Dissoziationsgrad mit der Elektroaffinität im direktesten Zusammenhang stehen müfste, so widerspricht doch dem ebensowohl die Erfahrung als die theoretische Überlegung. Es ist bekannt, dafs die elektrolytische Dissoziation der meisten ein- und einwertigen Salze bei gleicher Konzentration nahezu gleich grofs ist. Chlornatrium ist etwa ebenso stark dissoziiert wie Jodnatrium, Silbernitrat wie Kaliumnitrat. Auch bei den zwei- und einwertigen Salzen ist die Dissoziation nahezu dieselbe und keinesfalls in deutlicher Weise von der Stärke der Ionen beeinflufst. Grofse Verschiedenheiten zeigen nur die organischen Säuren, ferner Merkuri-, Auri-, Stanni-, Platinichlorid, Kadmiumjodid, Ferrifluorid u. a.

Damit ein Salz elektrolytische Dissoziation erleidet, mufs die Molekel zunächst in die neutralen Atome zerfallen, und diese müssen dann die Ladungen aufnehmen. Es ist also ebenso wie die Ionenlöslichkeit auch der Dissoziationsgrad aufser von der Haftintensität der Ionen abhängig von der Stärke der Bindung zwischen den ein-

zelnen Atomen. Bei den gesättigten Lösungen hatten wir für die Stärke der Atombindung einen Mafsstab in der Bildungswärme oder in der freien Bildungsenergie. Es ist aber die freie Bildungsenergie des in der gesättigten Lösung vorhandenen festen Salzes eine gröfsere als die Bildungsenergie der undissoziierten Salzmolekeln, die sich in einer Lösung geringerer Konzentration befinden. Wenn die gesättigte Lösung konzentrierter ist als die Normallösung, so kann Arbeit gewonnen werden, wenn die undissoziierten Molekeln von der Konzentration in der gesättigten Lösung verdünnt werden auf die Konzentration, die sie in der normalen Lösung haben. Um diesen Arbeitsbetrag ist die Bildungsenergie der gelösten undissoziierten Molekeln gröfser als die Bildungsenergie des festen Salzes. Es ist also auch notwendig, die Löslichkeit der undissoziierten Molekeln, ihre Konzentration in der gesättigten Lösung zu kennen, um mit Hilfe der Bildungsenergie des festen Salzes und der Haftintensität den Dissoziationsgrad zu berechnen. Für die Bestimmung des Dissoziationsgrades einer normalen Lösung ist also noch die Kenntnis eines dritten Faktors nötig, der direkt mit der Haftintensität in keiner theoretisch abzuleitenden Beziehung steht.

Die Ionenlöslichkeit a in der gesättigten Lösung eines ein- und einwertigen Salzes steht mit der Löslichkeit b der undissoziierten Molekeln in der Beziehung:

$$a^2 = Kb,$$

wo K die Dissoziationskonstante des Salzes ist. Die Dissoziationskonstante könnte theoretisch für jedes Salz einen verschiedenen Wert besitzen. Wenn wir thatsächlich finden, dafs die Dissoziationskonstante wenigstens der Gröfsenordnung nach für die meisten Salze dieselbe ist, so dürfen wir daraus schliefsen, dafs das Quadrat der Ionenlöslichkeit vieler ein- und einwertigen Salze der Löslichkeit der undissoziierten Molekeln proportional ist. Es ist dies eine rein empirische Regel, die keineswegs allgemeine Gültigkeit besitzt, aber von grofsem Interesse zu sein scheint.

Die starken binären Elektrolyte zeigen bekanntlich bei wechselnder Verdünnung kein konstantes Verhältnis zwischen dem Quadrat der Ionenkonzentration und der Konzentration der undissoziierten Molekeln, wenn man beide Werte aus der Leitfähigkeit berechnet. Es schwanken die berechneten „Konstanten" schon für dasselbe Salz beträchtlich, und es ist nicht möglich, die Konstanten verschiedener Salze scharf mit einander zu vergleichen.

RUDOLPHI[1] hat für die starken Elektrolyte empirisch die Formel gefunden:

$$\frac{\alpha^2}{\sqrt{v}(1-\alpha)} = k,$$

wo α der Dissoziationsgrad, v die Verdünnung ist. Benutzt man diese Gleichung als Interpolationsformel und berechnet daraus mittels der RUDOLPHI'schen Konstanten k die Dissoziationsgrade α der gesättigten Lösungen, und mit Hilfe dieser α-Werte gemäfs dem Massenwirkungsgesetz die theoretische Dissoziationskonstante

$$K = \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = \frac{a^2}{b},$$

so erhält man folgende Zahlen:

	KCl	$KClO_3$	KJ	KF	KNO_3	$AgNO_3$
K	3.188	0.822	4.95	6.23	2.74	3.17
	NaCl	$NaClO_3$	NaJ	NaBr	$NaNO_3$	LiCl
K	3.31	4.1	3.70	3.86	3.59	5.65

Nur beim Kaliumchlorat ist die Konstante erheblich verschieden von der Konstante der anderen Salze. Es mag dies daran liegen, dafs dieses Salz von den hier verglichenen die geringste Löslichkeit besitzt, und die „Dissoziationskonstante" erheblich mit der Konzentration schwankt. Auch bei den übrigen Salzen variiert die Konstante meist in demselben Sinne, wie die Löslichkeiten. Es ist aber im allgemeinen nicht zu verkennen, dafs die Konstanten ziemlich nahe bei einander liegen, besonders wenn man berücksichtigt, dafs die Werte bei kleinen Schwankungen in den Dissoziationswerten sich sehr erheblich ändern. Auch die RUDOLPHI'schen Konstanten selbst sind bei den einzelnen Salzen wenig verschieden.

	KCl	$KClO_3$	KJ	KF	KNO_3	$AgNO_3$
k	1.61	1.14	2.02	1.77	1.70	1.11
	NaCl	$NaClO_3$	NaJ	NaBr	$NaNO_3$	LiCl
k	1.42	1.61	1.30	1.47	1.34	0.98

Die Leitfähigkeit giebt für starke Elektrolyte nur einen angenähert richtigen Wert des Dissoziationsgrades. Es ist möglich, dafs bei genauerer Kenntnis des Dissoziationsgrades sich für die einzelnen Salze Konstanten ergeben würden, die noch näher mit einander übereinstimmen. Aber schon die hier vorliegenden Zahlen

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) **17**, 277. 385.

beweisen, dafs eine angenäherte Übereinstimmung besteht. Die Ionenlöslichkeit konnte in eine ebenfalls empirische Beziehung zur Haftintensität der Ionen gebracht werden. Es ergiebt sich daher jetzt, dafs auch die Löslichkeit der undissoziierten Molekeln mit der Haftintensität ihrer Ionen in einer gewissen Beziehung steht. Diese Beziehung gilt allerdings nur für eine gewisse Klasse von Verbindungen, hauptsächlich für die Salze der Alkalimetalle.

Es ist schon oben erwähnt worden, dafs die Gleichheit der Dissoziationskonstante von Elektrolyten desselben Typus nicht gilt für einzelne anorganische, sehr schwach dissoziierte Salze, namentlich für die leicht löslichen Haloïde der Edelmetalle, des Cadmiums und des vierwertigen Zinns, für Ferrifluorid, Antimonchlorid u. a., sowie namentlich für die organischen Säuren. In diesen Fällen ist die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles nicht proportional der zweiten oder dritten Potenz der Ionenlöslichkeit, sondern sehr viel gröfser. Alle diese äufserst schwach dissoziierten Verbindungen zeigen auch darin einen Unterschied von den übrigen Elektrolyten, dafs sie ohne Zersetzung oder Dissoziation in ziemlich beträchtlichem Grade flüchtig sind, und dafs sie sich gleichfalls ohne Dissoziation auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser, in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol u. s. w. mehr oder minder stark lösen. Die ganz allgemein hervortretende grofse Löslichkeit dieser Stoffe im undissoziierten Zustande ist die alleinige Ursache ihrer im Vergleich zur gelösten Quantität geringen Dissoziation. Man wird zu unterscheiden haben zwischen solchen Stoffen, die allgemein leicht flüchtig und leicht löslich sind und solchen, die sich nur dann im undissoziierten Zustande lösen, wenn gleichzeitig die Lösung ihre Ionen in grofser Menge aufzunehmen im stande ist. Bei den Verbindungen der zweiten Klasse, zu denen u. a. alle Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle gehören, ist die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles gleichsam nur eine Folge der grofsen Ionisierungstendenz ihrer Atome und Atomgruppen. Wo diese Ionisierungstendenz nicht zum Ausdruck kommen kann, wie im leeren Raum oder in organischen Lösungsmitteln, fehlt auch die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles.

Bemerkenswert erscheint es, dafs die geringe Ionisierungstendenz der Edelmetalle ihren Ausdruck findet bald in einer geringen Gesamtlöslichkeit, bald in geringer Dissoziation. Ersteres ist bei den Merkurohaloïden, den Silberhaloïden, dem Aurochlorid, dem Platinochlorid,

letzteres beim Merkurichlorid, dem Bromid und Cyanid, dem Aurichlorid und dem Platinichlorid der Fall. Es scheint, dafs, wenn ein Metall ein höheres und ein niedrigeres Chlorid bildet, immer das erstere im undissoziierten Zustande leichter löslich ist. Vielleicht hängt das damit zusammen, dafs Metalloïde im allgemeinen leichter löslich und leichter flüchtig sind, als Metalle. Je mehr ein Salz von dem metalloïdischen Bestandteil enthält, um so mehr wird das Widerstreben des metallischen Anteils gegen eine Löslichkeit im unelektrischen Zustande überwunden.

Man hat versucht, die organischen Säuren und Basen nach ihrer Dissoziationskonstante zu klassifizieren und thatsächlich gewisse Beziehungen zwischen dieser und der Zusammensetzung und Struktur gefunden. Es ist aber aus Obigem ersichtlich, dafs bei dem Dissoziationsgrad die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles von wesentlichen Einflufs ist. Auch sie wird sich regelmäfsig mit der Zusammensetzung und der Struktur ändern. Es wird aber diese Änderung nach ganz anderen Gesetzen erfolgen, als die Änderung der Haftintensität der Ionen. Diese findet, wie wir oben gesehen haben, einen klaren Ausdruck nicht in der Dissoziationskonstante, sondern in der Ionenlöslichkeit. Wenn man letztere zum Mafstab der Vergleichung wählt, dürften die Beziehungen zur Zusammensetzung und Struktur reiner hervortreten. Noch mehr wird das der Fall sein, wenn man an Stelle der Säuren die Salze edlerer Metalle, namentlich die Silbersalze mit einander vergleicht.[1]

Auch bei einigen im undissoziierten Zustande leicht löslichen Stoffen scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen dieser Löslichkeit und der Haftintensität oder vielmehr dem mit ihr parallelen Atombindungsbestreben zu bestehen. So nimmt die Löslichkeit des undissoziierten Teiles ab in der Reihenfolge: Merkurichlorid, Merkuribromid, Merkurijodid. Ähnliches tritt besonders deutlich hervor bei den organischen Säuren. Die gröfsere Haftintensität der Ionen zeigt sich nicht nur in der gröfseren Löslichkeit des dissoziierten, sondern auch des undissoziierten Anteiles. So sind z. B. die Sulfonsäuren leicht löslich, und die Säuren, welche Nitrogruppen enthalten, weit leichter löslich, als die nicht substituierten Säuren. Es ist aber hier der Proportionalitätsfaktor oder die Potenz der Ionenlöslichkeit,

[1] Eine Ausführung dieses Programms soll den Gegenstand einer eigenen Untersuchung bilden.

mit der die Löslichkeit des undissoziierten Teiles wächst, weit gröfser, als bei den stark dissoziierten Salzen.

Nach dem Dissoziationsgrade ist noch eine dritte Klasse zu unterscheiden, die der anorganischen starken Säuren. Es läfst sich für sie ebenso wie für die anorganischen Salze aus der Leitfähigkeit keine Dissoziationskonstante berechnen. Sie unterscheiden sich aber von den Salzen dadurch, dafs ihre Dissoziation weit gröfser ist. Da diese Säuren zum Teil flüchtig sind, z. B. die Halogenwasserstoffsäuren, sollte man für sie eine gröfsere Löslichkeit des undissoziierten Teiles, also eine geringere Dissoziation erwarten, als für die Salze. Es ist nicht zu erkennen, woher die Verschiedenheit von den Salzen rührt. Hervorzuheben ist, dafs nach Rudolphi die nach dessen Formel berechnete Dissoziationskonstante für viele anorganische, namentlich einwertige Säuren nahezu gleich ist. Sie beträgt für:

	HCl	$HClO_3$	$HClO_4$	HBr	HJ	$HSCN$
k	4.77	4.33	5.01	6.27	5.82	4.81

Dagegen ist sie für $HBrO_3$ 1.44 und für die zweibasischen Säuren viel kleiner als für die einbasischen. Bei den sechs einbasischen Säuren scheint die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles gleichfalls mit der Ionenlöslichkeit in einer engen Beziehung zu stehen. Da die Werte von k zwar unter sich nahezu gleich, aber etwa dreimal so grofs sind, als bei den Alkalisalzen, so ist die Löslichkeit der Ionen im Vergleich zur Löslichkeit der undissoziierten Molekeln hier gröfser, als bei den Salzen.

Es ist keineswegs notwendig, dafs abnorme Werte des Dissoziationsgrades immer von einer abnormen Löslichkeit des undissoziierten Teiles herrühren. Es wird ja die Dissoziation auch bestimmt durch die Haftintensität der Ionen und durch die freie Bildungsenergie der undissoziierten Molekeln. Bei Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff ist die Gesamtlöslichkeit etwa gleich grofs. Unter einem Druck von 760 mm des Gases enthält 1 l bei 10° gesättigter Lösung etwa 14 Grammmolekeln Chlorwasserstoff, 15 Grammmolekeln Bromwasserstoff und 12 Grammmolekeln Jodwasserstoff. Da die Dissoziationskonstanten nach Rudolphi nahezu gleich sind — 4.77, 6.27, 5.82, sind die Löslichkeiten der undissoziierten Anteile und die Ionenlöslichkeit für alle drei Halogenwasserstoffe nahezu identisch. Es liegt das daran, dafs die freien Bildungsenergieen in demselben Verhältnis zunehmen, wie die Haftintensitäten.

Wir hatten oben gesehen, dafs nur bei den Haloïden der edleren Metalle Ag, $\overset{I}{Hg}$, $\overset{I}{Cu}$, Pb, $\overset{I}{Tl}$ die Löslichkeiten vom Jodid zum Chlorid zunehmen, weil bei ihnen die Unterschiede der Haftintensitäten Chlor minus Jod gröfser sind, als die Unterschiede der Bildungsenergieen. Je gröfser die Bildungsenergieen selbst werden, um so gröfser werden auch ihre Differenzen, so dafs bei den Haloïden der unedleren Metalle die Unterschiede der Bildungsenergieen gröfser sind, als die Unterschiede der Haftintensitäten. Dem entspricht es auch, dafs bei den unedleren Metallen die Ionenlöslichkeiten vom Jodid zum Chlorid abnehmen. Die Wasserstoffverbindungen der drei Halogene stehen nach ihrer Bildungsenergie in der Mitte zwischen den Haloïden der edleren und der unedleren Metalle. Es sind deshalb die Unterschiede der Haftintensitäten $\overset{-}{Cl}$—$\overset{-}{J}$ nahezu gleich den Unterschieden der Bildungsenergieen HCl—HJ. Ebenso viel mehr Energie, als gewonnen wird, wenn Chlor statt Jod eine Ladung aufnimmt, mufs mehr aufgewendet werden, wenn Chlorwasserstoff statt Jodwasserstoff in die Atome gespalten wird. Es ist deshalb die Ionenlöslichkeit der drei Halogenwasserstoffe nahezu gleich. Da auch die Löslichkeit der undissoziierten Anteile ziemlich genau dieselbe ist, mufs der Dissoziationsgrad der drei Halogenwasserstoffe gleich grofs sein.

Wie die Bildungsenergieen vom Chlorzink zum Chlornatrium rascher steigen, als die Haftintensitäten, und wie deshalb die Ionenlöslichkeit des Chlornatriums kleiner ist, als die des Chlorzinks, so ist auch bei der grofsen Bildungsenergie des Fluorwasserstoffes ihr Unterschied gegen die Bildungsenergie des Chlorwasserstoffes gröfser, als der Unterschied der Haftintensitäten. Es wird allerdings mehr Energie gewonnen, wenn Fluoratome, als wenn Chloratome in Ionen übergehen, aber noch gröfser ist der Mehraufwand von Energie, um Fluorwasserstoff, als um Chlorwasserstoff in die Atome zu spalten. Es ist deshalb die Ionenlöslichkeit des Fluorwasserstoffes kleiner, als die des Chlorwasserstoffes. Da die Löslichkeit der undissoziierten Molekeln bei beiden Halogenwasserstoffen etwa dieselbe sein dürfte, ist der Dissoziationsgrad des Fluorwasserstoffes sehr viel kleiner, als der des Chlorwasserstoffes.

Es war oben (S. 462. 463) darauf hingewiesen worden, dafs vielleicht die unverhältnismäfsig starke Zunahme der freien Bildungsenergie vom Chlorzink zum Chlornatrium auf einer Polymerisation des

letzteren beruht. Die grofse Zunahme der freien Bildungsenergie vom Chlorwasserstoff zum Fluorwasserstoff ist wohl mit Sicherheit auf Polymerisation zurückzuführen. Es ist bekannt, dafs der Dampf des Fluorwasserstoffes zum grofsen Teil aus Molekeln H_2F_2 besteht.

Der dritte Faktor in der Bestimmung des Dissoziationsgrades, die Haftintensität der Ionen, scheint sich besonders darin geltend zu machen, dafs im allgemeinen zweibasische und dreibasische Säuren weniger dissoziiert sind, als einbasische. Je mehr Ladungen dasselbe Ion zu tragen hat, um so geringer ist die Festigkeit, mit der die einzelnen zurückgehalten werden. Es ist möglich, dafs die kleinere Dissoziation der Schwefelsäure und der Phosphorsäure gegenüber der Salzsäure, Salpetersäure etc. hierauf zurückzuführen ist. Eine sichere Entscheidung kann noch nicht gefällt werden, weil es schwer ist, den Einflufs jedes der drei Faktoren, der Haftintensität, der Bildungsenergie und der Löslichkeit des undissoziierten Teiles, getrennt zu bestimmen.

Die Stärke der Ionen eines Elektrolyten bedingt nicht so sehr einen bestimmten Dissoziationsgrad, als vielmehr eine bestimmte maximale Ionenkonzentration der Lösungen. Die schwächsten Ionenbildner sind nicht unter den Metallen zu finden, sondern unter den organischen Radikalen. Die Alkyle haben eine gewisse, wenn auch äufserst geringe Tendenz zur Aufnahme positiver Ladungen. Ihre Salze, die Ester, spalten demnach eine äufserst minimale Anzahl von Ionen ab. Immerhin beweist der Vorgang der Verseifung, dafs eine allmähliche Abspaltung positiv geladener Alkyle erfolgt, die dann mit den Hydroxylionen zu wenig dissoziierten Alkoholen zusammentreten. Die Dissoziation der Ester ist durch die Leitfähigkeit oder durch die Gefrierpunktserniedrigung nicht direkt nachzuweisen. Aber gleiches gilt für Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid. So wie die Ionenkonzentration einer gesättigten Lösung des Chlorids von Silber oder Quecksilber gröfser ist als die des Jodids, wird auch die Ionenkonzentration in einer Lösung eines Alkylchlorids gröfser sein müssen als in der eines Alkyljodids. Dafs dies der Fall ist, geht daraus hervor, dafs Äthylchlorid mit Jodwasserstofflösung schnell unter Bildung von Jodäthyl reagiert, während Äthyljodid von Salzsäure nicht verändert wird.[1] Es ist

[1] Lieben, nach Beilstein's Handbuch.

die Reaktion ganz analog der Umsetzung von Silberchlorid mit Jodwasserstoff, und sie beweist, dafs die Konzentration der Chlorionen aus dem Äthylchlorid, wenn auch klein, doch gröfser ist als die Konzentration der Jodionen aus dem Äthyljodid. Da sich Äthyljodid mit Cyankalium unter Bildung von Äthylcyanid umsetzt, zeigt sich auch in dieser Reaktion, dafs das Cyanion noch schwächer ist als das Jodion. Dasselbe ergiebt sich auch aus dem fast absoluten Mangel an Dissoziation beim Quecksilbercyanid und der geringen Dissoziation des Silbercyanids, sowie aus der weiter unten zu besprechenden Thatsache, dafs die Cyanide weit mehr zur Bildung komplexer Salze neigen als die Jodide.

III. Elektroaffinität und Komplexbildung.

Um den Begriff der komplexen Verbindungen zu präzisieren, soll zunächst folgende Definition für dieselben gegeben werden.

Komplexe Verbindungen sind solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion („Einzelion") mit einer elektrisch neutralen Molekel („Neutralteil") darstellt.

So besteht z. B. das Kaliumferricyanid aus den beiden ionogenen Bestandteilen K_3 und $FeCy_6$, von welchen letzterer den Neutralteil $FeCy_3$ nach Art einer Molekularverbindung mit den Einzelionen Cy_3 vereinigt enthält.

Wir wollen zunächst solche komplexe Salze ins Auge fassen, deren neutraler Bestandteil, wie $FeCy_3$ vom Typus eines Salzes ist.

Auf die Frage, wodurch die Existenz solcher komplexer Salze erkannt werden kann, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden; erwähnt sei nur, dafs unter unsere Definition auch die sogenannten Doppelsalze[1] fallen, die sich von den bisher in engerem Sinne komplex genannten Salzen nur graduell dadurch unterscheiden, dafs sie in Lösung viel stärker in die beiden Einzelsalze zerfallen sind. So besteht der Alaun in verdünnter Lösung zum gröfsten Teil aus Ionen K^+, Al^{+++} und SO_4^{--}, also der Neutralteil Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ befindet sich zum grofsen Teil aufser Verbindung mit dem Einzelion SO_4.

[1] Siehe Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) **3**, 596 ff.

Die Existenz eines Doppelsalzes in der Lösung ist immer dann sicher bewiesen, wenn die Löslichkeit auch nur einer seiner Komponenten höher ist, als in deren reiner Lösung oder als sie nach der von NERNST[1] entwickelten Formel der Löslichkeitserniedrigung in Gegenwart der anderen Komponente sein müfste. Eine geringere Löslichkeit jeder Komponente ist nicht notwendig auf die Gegenwart von Doppelsalzmolekeln in der Lösung zurückzuführen, weil die besondere Natur des Bodenkörpers die geringere Löslichkeit herbeiführen könnte. Aber auch in diesem Falle wird sich meist die Existenz komplexer Molekeln in der Lösung nachweisen lassen, beim Alaun z. B. durch Rückdrängung der Hydrolyse des Aluminiumsulfats.

Worauf ist nun dieser graduelle Unterschied in der Komplexität des Alauns und des Kaliumferricyanids begründet?

Die Beantwortung dieser Frage liefert uns für die Beurteilung der Stärke der Ionen sofort folgende zwei wichtigen Gesichtspunkte:

1. Der Neutralteil.

Je gröfser das Ionisationsbestreben der Komponenten des Neutralteiles des Komplexes ist, um so loser wird der Zusammenhalt des Komplexes sein. Demnach werden sich als Neutralteile von Komplexen vorwiegend solche Salze eignen, deren Komponenten schwache Ionen sind: denn als Neutralteil des Komplexes ist ihre aktive Masse geringer als im freien Zustande, so dafs ihre Dissoziation kleiner wird; sie entgehen der Notwendigkeit, sich der Ionenspaltung zu unterziehen.

In der That ergiebt ein Überblick der komplexen Salze mit unzweifelhafter Deutlichkeit, dafs die Tendenz zur Komplexbildung mit abnehmender Elektroaffinität steigt. Die einwertigen Alkalimetallsalze sind dementsprechend fast nie Neutralteile eines komplexen Ions; nur die Salze vom Typus des Seignettesalzes, des Glaserit $KNa_3(SO_4)_2$, das Salz $KNaCO_3$ gehören hierher, Salze, die in der Lösung gröfstenteils in ihre Komponenten gespalten sind. Allerdings mag hier hervorgehoben werden, dafs möglicherweise in konzentrierteren Lösungen selbst einheitlicher Salze solche Komplexbildungen vorkommen, so dafs KCl etwa teilweise Ionen K^+ und

[1] NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 4, 372.

$(KCl_2)^-$ bildet, deren letzteres aus dem Einzelion Cl und dem Neutralteil KCl bestehen würde.[1] Da sich solche komplexe Ionen einfacher Salze dem Massenwirkungsgesetz gemäfs um so reichlicher bilden müssen, je gröfser die Konzentration der Komponenten des komplexen Ions, also des Einzelions neben dem Neutralteil ist, so ist es sehr plausibel, gerade bei den starken Elektrolyten solche Komplexbildung anzunehmen, wie sie z. B. für ein schwächeres, einfaches Salz, das Cadmiumjodid, nachgewiesen ist, welches nach HITTORF[2] in gröfserer Konzentration Ionen Cd^{++} und CdJ_4^{--} bildet, in welch letzterem Komplex CdJ_2 als Neutralteil neben den Einzelionen J_2 enthalten ist.

Auch das Cadmiumsulfat mufs gemäfs der auffallenden Konstitution seiner Hydrate ($CdSO_4 + {}^8/_3H_2O$ und ${}^5/_3H_2O$) komplexe Molekeln der Bruttoformel $Cd_3(SO_4)_3$ bilden, deren Konstitution etwa $Cd^{++}[2CdSO_4.SO_4]^{--}$ mit komplexem Anion, oder $[Cd.2CdSO_4]^{++}SO_4^{--}$ mit komplexem Kation, oder auch mit zwei komplexen Ionen $[Cd.CdSO_4]^{++}$ $[CdSO_4.SO_4]^{--}$ sein könnte.

Dafs in konzentrierten Lösungen einfacher Salze komplexe Molekeln vorkommen, wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs ihre Existenz in den Lösungen von Gemischen ähnlicher, vollkommen isomorpher Salze nachgewiesen ist. Die Bestandteile einer isomorphen Mischung sollten in der gesättigten Lösung in weit geringerer Menge vorhanden sein, als in der Lösung der reinen Salze, einmal wegen der Gegenwart eines gleichionigen Salzes in der Lösung nach dem Massenwirkungsgesetz, und sodann deshalb, weil das Potential des festen Salzes durch die Beimengung des isomorphen Salzes verringert ist. BODLÄNDER[3] hat aber gezeigt, dafs nach den Bestimmungen von FOCK[4] folgende Salze in gewissen Mischungen mit isomorphen Stoffen gröfsere Löslichkeit haben als im reinen Zustande: Chlorammonium, Bleinitrat, Kaliumsulfat, Baryumformiat, Strontiumdithionat und Bleidithionat in Gemischen mit Chlorkalium, Strontiumnitrat, Ammoniumsulfat, Bleiformiat, Bleidithionat und Strontiumdithionat. In den Lösungen von Chlorkalium und Chlorammonium sind wahrscheinlich neben den Ionen K^+, NH_4^+ und Cl^- auch Ionen $[NH_4Cl_2.Cl]^-$ vorhanden.

[1] Vergl. BREDIG, *Zeitschr. physik. Chem.* (1894) **13**, 208.
[2] HITTORF, *Ostw. Klassiker* **23**, 101.
[3] *Neues Jahrb. f. Mineral.* (1898) **12**, 81.
[4] *Zeitschr. Kryst.* (1897) **28**, 337.

Eine jedenfalls viel erheblichere und sicher nachgewiesene Fähigkeit zur Bildung komplexer Salze zeigen schwächere Ionen, als die einwertigen Alkalimetalle. Schon die Erdalkalien, obgleich noch relativ starke Ionen, bilden häufig komplexe Ionen, namentlich das Magnesium ist dafür charakteristisch, welches als Chlorid im Karnallit $K[MgCl_3]$ den Neutralteil des Komplexes $[MgCl_2.Cl]^-$ bildet.

Sehr ausgeprägt ist die Neigung zur Komplexbildung bei den noch schwächeren, dreiwertigen Ionenbildnern, deren Prototyp unter den Kationen das Aluminium ist. Die Existenz des Kryoliths Na_3AlF_6, der vielen Alkalialuminiumsilikate (Feldspate, Granate etc.), des Natriumaluminiumchlorids $NaAlCl_4$ und vor allem der Alaune bringen dies zur Evidenz. Die Abneigung des Aluminiums gegen die Ionenladung dokumentiert sich im Einklang mit der Komplexbildung in der leichten Hydrolysierbarkeit seiner Salze. Ebenso deutlich ist die Neigung zur Komplexbildung bei den Chromisalzen. Das Sulfat liefert sogar eine komplexe Säure $H_2^{++}[Cr_2(SO_4)_3.SO_4]^{++}$, die in frisch bereiteter Lösung nicht einmal freie SO_4-Ionen enthält, wie die Nichtfällbarkeit mit $BaCl_2$ beweist.[1] Der Chromalaun und das von KISTIAKOWSKY[2] genau untersuchte Silberchromioxalat $Ag_3^{+++}[Cr(C_2O_4)_3]^{---}$ sind weitere Belege hierfür.

Steigt man in der Reihe der Zersetzungsspannungen, also der Elektroaffinität noch tiefer hinab, so kommt man zu den Schwermetallen, deren zahllose komplexe Salze keiner speziellen Darlegung bedürfen. Die komplexen Eisen-, Antimon-, Arsen-, Kupfer-, Silber-, Gold-, Platinverbindungen sind ja Prototype komplexer Ionen. Die schwächsten Ionenbildner, also die edelsten Metalle, Gold und Platin, sind in Form selbständiger, also nichtkomplexer Ionen fast völlig unbekannt. Nur ein Ionenbildner, der Wasserstoff, verdient eine besondere Behandlung, insofern er in doppelter Eigenschaft in komplexen Verbindungen auftreten kann. Nach der gegebenen Definition sind nämlich sowohl die komplexen Säuren, wie die sauren Salze komplexe Verbindungen, und ein prinzipieller Unterschied besteht zwischen den Verbindungen

$$HMAc_n \text{ und } MHAc_n$$

offenbar nicht (M = Kationen-, Ac = Anionenbildner).

Es ist nur die Frage, ob M oder H im Verband des komplexen Ions sich befindet, ob also die Dissoziation im Sinne

[1] Litteratur und Thatsachen siehe DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.* **3**.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) **6**, 106.

H^+ und $[MAc_n]^-$ (komplexe Säure)
oder M^+ und $[HAc_n]^-$ (saures Salz)
erfolgt.

Kennt man jedoch die relative Elektroaffinität von M und H, so ist die Frage ohne weiteres zu entscheiden: das schwächere von beiden Ionen wird dem Komplex angehören, das stärkere einzeln vorhanden sein. Diese Folgerung läfst sich an der Erfahrung in weitestem Umfange bestätigen. Die starken Ionen, wie die Alkalien, drängen den Wasserstoff in den Komplex und bilden somit saure Salze, wie $K^+[HSO_4]^-$, $K^+[HF_2]^-$, $Ca^{++}[H_2(CO_3)]_2^{--}$, $K^+[HC_2O_4]^-$ u. s. w. Kationen dagegen, die schwächer als Wasserstoff sind, wie Hg^{II}, Fe^{III}, Au^{III}, Pt^{IV}, Ag bilden komplexe Säuren, z. B. $H_2^{++}[HgCl_4]^{--}$, $H_3^{+++}[FeCy_6]^{---}$, $H^+[AuCl_4]^-$, $H_2^{++}[PtCl_6]^{--}$, $H^+[AgBr_2]^-$.

2. Das Einzelion.

Wir haben bisher nur die Rolle des Neutralteils der komplexen Ionen betrachtet und wenden uns nun dem Einzelion zu.

Die Thatsache, dafs als Produkt der Elektrolyse komplexer Verbindungen fast nie das komplexe Ion, sondern nur sein Einzelion entladen auftritt, beweist, dafs die Elektroaffinität des komplexen Ions gröfser ist, als die eines Einzelions. Es wird mit anderen Worten die Elektroaffinität des Einzelions durch Hinzutritt des Neutralteiles verstärkt.

Da nämlich der Zerfall des entladenen Komplexes ein von selbst verlaufender Vorgang ist, so ist der Inhalt an freier Energie beim Komplex gröfser als beim Einzelion, und dies Plus an freier Energie mufs sich bei Ausnutzung in Gestalt von elektrischer Energie als eine gegen das Einzelion erhöhte Zersetzungsspannung äufsern.[1]

Diese höhere Zersetzungsspannung, d. h. gröfsere Haftintensität der elektrischen Ladung an einem komplexen Ion kann auch durch folgende physikalische Betrachtung plausibel gemacht werden:

Durch den Neutralteil wird das Volumen, also die Oberfläche, des Einzelions vergröfsert, so dafs die stets gleiche Ionenladung

[1] Dieser thermodynamische Beweis steht im Widerspruch mit Messungen von J. Wagner (Habilitationsschrift, Leipzig 1898, S. 113 ff.; die dort angenommenen Zersetzungspunkte sind jedoch so wenig ausgeprägt, dafs sie jedenfalls sekundären Erscheinungen der Elektrolyse (insbesondere wohl Depolarisation der Kathode durch die Edelmetalllösung) ihr Dasein verdanken.

von 96540 Coulombs (pro Valenz) auf dem komplexen Ion ein niedrigeres Potential, also gröſsere Haftintensität, besitzt, wie auf dem Einzelion. Auch mit der NERNST'schen Annahme von Elektroatomen würde die Volumenvergröſserung des Ions ein festeres Haften dieses Elektrons ergeben, da ein gröſseres Bereich der Umgebung des Elektrons von Materie erfüllt ist, die dasselbe vermöge ihrer dem leeren Raum überlegenen Dielektrizitätskonstante an sich zieht, indem eine gröſsere Zahl der ausstrahlenden Kraftlinien Materie durchsetzt.[1] Derselbe Grund läſst sich dafür anführen, daſs die höherwertigen Ionen schwächer sind, als die niedrigerwertigen, was insbesondere bei verschiedenen Valenzstufen desselben Metalles auffällt; es muſs eben die gleiche Quantität Materie bei Aufnahme mehrerer Ladungen ein höheres elektrisches Potential als bei weniger Ladungen erhalten, d. h. das Bestreben der Ladung, sich von dem Ion zu trennen, wächst mit der Valenz, oder, was dasselbe ist, die Elektroaffinität sinkt mit steigender Valenz.

Es liegt nahe, dem Einfluſs des Volumens auch bei anderen als komplexen Ionen nachzugehen, und ein Blick auf die bekannte LOTHAR MEYER'sche Kurve der Atomvolumina der Elemente lehrt in der That, daſs zwar keine strenge, aber doch höchst auffällige Beziehung zwischen der Elektroaffinität und dem Atomvolumen besteht. Die besonders starken Ionen, die einwertigen Alkalimetalle, bilden nämlich gleichzeitig die abnorm hohen Maxima der Atomvolumenkurve; und zwar in vollem Einklang mit der weiter unten (S. 497) zu besprechenden Beziehung, daſs die Stärke der Ionenbildner in einer natürlichen Gruppe mit dem Atomgewicht steigt, nehmen auch die entsprechenden Atomvolumina im gleichen Sinne zu. Selbst das Herausfallen der Schwermetalle Cu, Ag, Au aus der ersten natürlichen Gruppe stimmt aufs beste mit der Atomvolumenkurve, da diese sehr schwachen Ionenbildner auch ganz an den Minimalstellen der Volumenkurve sich finden.

Es kann hiernach sowohl empirisch wie theoretisch als nachgewiesen gelten, daſs, abgesehen von der individuellen Natur des Ions, sein Volumen die Elektroaffinität wesentlich in dem Sinne beeinfluſst, daſs beide Gröſsen gemeinsam wachsen.[2]

[1] Diese Anschauung verdanken wir einer Besprechung mit unserem verehrten Freunde W. NERNST; vergl. auch NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 13, 531.

[2] Natürlich wird nicht das Atomvolum des festen Stoffes, sondern dasjenige im Zustande des gelösten Ions hier primär maſsgebend sein, doch

Welche Einzelionen nun besonders einer Stärkung ihrer Elektroaffinität bedürfen, also zu Komplexbildung neigen werden, ist fast selbstverständlich zu beantworten: Je schwächer ein Einzelion ist, um so weitergehend wird es sich durch Addition von Neutralteilen komplex zu machen suchen, wenn es durch ein starkes entgegengesetztes Ion zur Dissoziation gezwungen wird (siehe S. 457).

Doppelnitrate sind sehr selten, Doppelsulfate und Doppelhaloïde äufserst häufig. In der Reihe Chlor-Brom-Jod-Cyan finden wir eine höchst augenfällige Zunahme in der Neigung zur Komplexbildung, z. B. wächst die Löslichkeit der Silberverbindungen in den entsprechenden Kaliumsalzen, die durch Bildung komplexer Verbindung bedingt ist, wie allgemein bekannt in der Richtung, dafs KCl wenig AgCl, KBr mehr AgBr, KJ viel AgJ und KCy äquivalente Menge AgCy löst. Besonders charakteristisch ist die Neigung des Cyans zur Bildung komplexer Verbindungen. Sie geht Hand in Hand mit der grofsen Schwäche des Cyanions, welche aus der Nichtdissoziation von HCy, $HgCy_2$, der Schwerlöslichkeit der Schwermetallcyanide und der Hydrolyse[1] des Kaliumcyanids deutlich zu ersehen ist.

Besonders schwache Einzelionen, bei denen man danach ebenfalls starke Komplexbildung erwarten darf, sind — schon wegen ihrer Mehrwertigkeit — Sauerstoff und Schwefel.

Die Zersetzungsspannung der O-Ionen und S-Ionen ist äufserst gering. Sie läfst sich ihrem genauen Werte nach nicht bestimmen, weil Lösungen mit mefsbarer Konzentration an O- und an S-Ionen sich nicht darstellen lassen. Schon darin zeigt sich die Schwäche beider Ionen, dafs sie sich sofort, wenn man z. B. K_2O oder K_2S in Wasser bringt, der in ihm in minimaler Menge enthaltenen H-Ionen bemächtigen und mit ihnen OH- und SH-Ionen bilden. Auch in der geringen Löslichkeit fast aller Oxyde und Sulfide zeigt sich die Schwäche der O- und S-Ionen. Bei den Sulfiden tritt sie aufserdem noch in der grofsen Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen von Schwefelionen mit unlöslichen Sulfiden, z. B. $[SnS_3]^{--}$ zu Tage.

fehlen über letzteres bisher jegliche Kenntnisse, da die komplizierte Bedeutung der spez. Gewichtsmoduln vorläufig keine Unterlagen dafür bieten.

[1] Die Hydrolyse ist ein Kennzeichen für die Schwäche eines Ionen, insofern sie (bei saurer Reaktion) die Unterlegenheit des Kations oder (bei alkalischer Reaktion) des Anions gegenüber dem schwachen H+- resp. OH−-Ion des Wassers beweist.

Eine Verringerung der Wertigkeit bringt bei solchen Ionen eine sehr erhebliche Steigerung der Elektroaffinität zu stande; so sind die entsprechenden einwertigen Ionen OH^- und SH^- bereits stark genug, um mit den starken Alkalimetallen in Wasser lösliche, weitgehend elektrolytisch gespaltene Verbindungen zu bilden. Ganz dieselbe Stärkung zeigen alle mehrwertigen Anionen mit durch Wasserstoff verringerter Wertigkeit, d. h. in den sauren Salzen. So ist das Ion HSO_4^- stärker, als SO_4^{--}, so ist $H_2PO_4^-$ stärker, als HPO_4^{--}, stärker als PO_4^{---}, denn NaH_2PO_4 vermag noch etwas H-Ionen zu bilden, es reagiert sauer, Na_2HPO_4 ist bereits schwach hydrolytisch gespalten und Na_3PO_4 ist völlig hydrolysiert; dasselbe illustriert die vom tertiären zum primären Calciumphosphat ansteigende Wasserlöslichkeit.

Wie in den sauren Salzen schwache Anionen durch Verminderung ihrer Wertigkeit gestärkt werden, so stellen die basischen Salze in gleicher Weise gestärkte Kationen dar. Das dreiwertige deshalb schwache Bi^{+++} bildet keine wasserbeständigen Salze, wohl aber das einwertige BiO^+, analog verhält sich Sb, und die Uranylsalze mit dem Ion UO_2^{++} sind sogar die einzigen existenzfähigen Kationen des Urans. Im gleichen Sinne spricht die Neigung der Ferrisalze zur Bildung basischer Verbindungen, die bei den Ferrosalzen fehlt. Auch durch teilweise Addition des Anions an schwache Kationen wird eine Wertigkeitsverringerung und Stärkung der Kationennatur herbeigeführt. Ein besonders interessantes Beispiel hierfür liefern die Chromisalze. Das Chromiion Cr^{+++} ist als dreiwertig sehr schwach (siehe S. 476) und deshalb additionsbedürftig. Nun scheinen in der That die grünen Chromisalze nur einen Teil ihres anionischen Bestandteiles wirklich als Anionen zu besitzen, während der andere Teil an das Kation addiert ist. Sehr deutlich ist dies beim Chromisulfatchlorid, nach uns $[CrSO_4]^+ Cl^-$, welches gemäſs seinem Verhalten gegen $BaCl_2$ das SO_4 nicht als selbständiges Ion enthält; nach Péligot sind bei den grünen Salzen nur $^2/_3$ des Anions in Form von Einzelionen vorhanden, während die violetten Salze nicht komplex sind, demgemäſs den anionischen Teil vollständig frei enthalten.

Man kann offenbar sowohl die Anionen der sauren, wie die Kationen der basischen Salze als durch H-, resp. O- oder OH-Addition komplexe Ionen betrachten.

Bei dieser Gelegenheit scheint es angebracht, noch die Erfahrung hervorzuheben, daſs bei den meisten bekannten komplexen Anionen

das Einzelion mit dem anionischen Bestandteil des Neutralsalzes gleichartig ist, so sind z. B. zwar Verbindungen wie K^+, $AgCy_2^{-}$ bekannt, nicht aber K^+, $AgCyCl^-$.

Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dafs Neutralteil und Einzelion einen homogenen Komplex bilden müssen, um als komplexes Ion zu fungieren. Die Homogenität ist aber um so leichter erreichbar,[1] in je näherer chemischer Analogie die beiden Komponenten des komplexen Ions stehen. In dem gewählten Beispiel ist offenbar die chemische Analogie zwischen AgCy und Cy gröfser, als zwischen AgCy und Cl, und so wird allgemein von den verschiedenen möglichen Komplexen derjenige der stabilste sein müssen, der im Neutralteil dasselbe Anion enthält, wie das Einzelion.

Dafs aber auch komplexe Ionen existieren, in denen das Anion des Neutralteiles und das Einzelion verschieden sind, dafür kann als Beleg der Kainit $K[MgSO_4Cl]$ angeführt werden. Ebenso sind die Doppelsalze des $HgCl_2$ mit Chromaten, wie z. B. $K_2CrO_42HgCl_2$ als komplexe Anionen, wie hier $[2HgCl_2.CrO_4]^{--}$, mit gemischt anionischen Bestandteilen zu betrachten. Aufserdem sind soeben von klassischer Hand[2] zwei hochinteressante Beispiele in Gestalt der Säuren H_2PtCl_4O und H_2AuCl_3O entdeckt worden. Ihre Ionen sind als Kation der Wasserstoff H^+, als Anion die Komplexe $PtCl_4(OH)^-$ oder $[PtCl_4.O]^{--}$ resp. $AuCl_3(OH)^-$ oder $[AuCl_3.O]^{--}$, wie sich aus ihrem Überführungsverhalten ergiebt, oder im Sinne unserer Auffassung das Einzelion $(OH)^-$ oder O^{--}, verstärkt durch Addition der Neutralteile $PtCl_4$, resp. $AuCl_3$. Obwohl die Leitfähigkeiten dieser interessanten Säuren nicht gemessen sind, so zeigt doch ihr Verhalten gegen Lackmus und die Angabe, dafs ihr Leitvermögen „mäfsig gut“ sei, mit Sicherheit, dafs ihr Dissoziationsgrad zum mindesten der einer schwachen organischen Säure sei, also ungeheuer überlegen demjenigen des Wassers. Dies ist wohl einer der auffallendsten Belege für die Stärkung eines schwachen Einzelions durch Addition eines Neutralteiles.

Bei allen bisher betrachteten komplexen Ionen mit einer salzartigen Verbindung als Neutralteil mufs es auffallen, dafs immer das Anion und nie das Kation komplex ist. Dies steht in ursächlichem Zusammenhang mit der weiter unten zu besprechenden Thatsache, dafs es nur wenige Anionen von so grofser Elektroaffinität

---

[1] Wie aus den Löslichkeitsverhältnissen bekannt ist.

[2] Hittorf und Salkowski, *Zeitschr. phys. Chem.* (1899) 28, 546.

giebt, wie die starken Kationen. Den letzteren gegenüber wird demgemäſs meist das Bedürfnis der schwächeren Anionen zur Geltung kommen, sich durch Addition eines Neutralteiles zu verstärken.

Da wir nun aber in den Anionen NO_3, ClO_3, ClO_4 solche von sehr groſser Elektroaffinität kennen gelernt haben, und andererseits kein Mangel an schwachen Kationen ist, so liegt offenbar die Möglichkeit vor, auch komplexe Kationen zu konstruieren.[1] Ein geeignetes Ausgangsmaterial ist das Silbernitrat, welches das schwache Ag^+ mit dem starken NO_3^- vereinigt. Aus Gründen der chemischen Analogie geeignete Neutralteile des Ag^+ sind Ag-Salze mit möglichst schwachen Anionen, und in der That zeigt die Litteratur,[2] daſs schwerlösliche Ag-Salze in $AgNO_3$-Lösung um so reichlicher aufgenommen werden, je schwächer ihr anionischer Bestandteil ist; so ist AgJ sehr reichlich und sehr viel stärker löslich als AgCl, und es ist Herrn Hellwig im Göttinger Institut für physikalische Chemie auf unsere Veranlassung gelungen, ein komplexes Salz $[Ag_3J](NO_3)_2$ in Lösung und fester Form nachzuweisen; bei ersterem würde demnach das komplexe Ion $[Ag_3J]^{++}$ aus den Einzelionen Ag_2^{++} und dem Neutralteil AgJ gebildet sein.[3] Es ist hiernach zu vermuten, daſs $AgNO_3$ mit AgCy noch erheblich komplexer als mit AgJ sein wird. Obwohl systematische Untersuchungen bisher fehlen, so läſst doch die mehrfach bemerkte Löslichkeit von schwachen Salzen schwacher Kationen in den entsprechenden Nitraten die Richtigkeit unserer Annahme der allgemeinen Existenz komplexer Kationen unzweifelhaft erscheinen.

So hat man höchstwahrscheinlich den Boracit $Mg_3B_8O_{15}.MgCl_2$ als aus dem komplexen Kation $[Mg.Mg_3B_8O_{15}]^{++}$ und den Anionen Cl_2^{--} bestehend aufzufassen, sicherlich enthält der Apatit $Ca_{10}P_6O_{24}F_2$ das komplexe Kation $[Ca.3Ca_3P_2O_8]^{++}$ und auch die neuerdings von Prussia[4] beschriebenen Verbindungen von $HgCy_2$ mit Merkurisalzen sind als komplexe Kationen mit dem Einzelion Hg^{II} und dem Neutralteil $HgCy_2$ anzusehen.

---

[1] Die formale Möglichkeit der Existenz komplexer Kationen ist bereits von Kistiakowsky l. c. (S. 474) S. 113 erwähnt worden.

[2] Siehe Dammer, *Handb. d. anorg. Chem.*

[3] Daſs in der Lösung dieses komplexen Salzes das Jod bei der Elektrolyse wirklich zur Kathode wandert, ist von Herrn Hellwig ebenfalls bestätigt worden.

[4] *Gazz. Chim. Ital.* (1898) 28, II, 113.

Eine besondere Gruppe komplexer Elektrolyte enthält Ionen, die nicht aus Einzelionen und Neutralteil, sondern aus zwei oder mehr Ionen aufgebaut sind. Hierher gehören die Anionen der sauren Salze, z. B. HSO_4^- aus SO^{--} und H^+, die Kationen der basischen Salze, z. B. UO_2^{++} aus U^{++++++} und $2O^{--}$, BiO^+ aus Bi^{+++} und O^{--}, ferner die komplexen Ionen, die sich höchst wahrscheinlich in Lösungen ternärer und quaternärer Salze infolge stufenweiser Dissoziation finden, z. B. $[BaCl]^+$, $[KSO_4]^-$ und endlich Ionen vom Typus der FEHLING'schen Lösung, also $^-[COO.CHOCuOHC.COO]^-$ und ähnliche. Auch diese komplexen Ionen zeigen grofse Unterschiede in dem Grade der Komplexität, d. h. in der Beständigkeit. Die Einzelionen sind um so fester an einander gebunden, je schwächer sie sind. Die Weinsäure giebt nur mit Metallen von geringer Elektroaffinität komplexe Tartrationen, nicht mit Alkali- und Erdalkalimetallen und von den Eisenionen nur mit den schwachen Ferri-, nicht mit den starken Ferroionen, von den Kupferionen nur mit den Cupri-, nicht mit den Cuproionen. Andererseits bilden diese schwachen Metallionen nur mit solchen organischen Anionen ein komplexes Anion, die eine oder mehrere alkoholische Hydroxylgruppen enthalten. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dafs das Metall ein alkoholisches Wasserstoffatom ersetzt. Die geringe Stärke des durch Abspaltung eines alkoholischen Wasserstoffes entstehenden Anions RO^- macht im Einklang mit den früheren Erwägungen erklärlich, dafs ein aus beiden gebildetes komplexes Anion besonders beständig, besonders wenig dissoziiert ist. Auf gleicher Ursache beruht es, dafs nur äufserst schwache Kationen, wie U und Bi, mit den schwachen Anionen O komplexe Kationen von hoher Beständigkeit bilden. Auch die Neigung zur Bildung der komplexen Anionen der sauren Salze zeigt sich nur bei relativ schwachen Anionen wie SO_4, PO_4, CO_3; es scheint, dafs die Fähigkeit zur Bildung saurer Salze in höherem Grade abhängt von der Schwäche des nicht komplexen Anions als von der Mehrwertigkeit, auf die sie meist zurückgeführt wird. Die ziemlich starke Unterschwefelsäure bildet, obwohl sie zweiwertig ist, keine sauren Salze. Die schwachen Säuren, Flufssäure und Essigsäure, bilden saure Salze, obwohl sie einwertig sind, und die ziemlich schwache Oxalsäure bildet, obwohl sie zweiwertig, ist ein Salz $(NH_4)H_3(C_2O_4)_2$, gleich als ob sie vierwertig wäre.

Es sind diese Ionen, die aus mehreren Ionen, nicht aus Ion und Neutralteil zusammengesetzt sind, deshalb in die oben S. 18 gegebene Definition nicht aufgenommen worden, weil sie mehr zu

den zusammengesetzten Ionen vom Typus SO_4, $CH_2Cl.CO_2$, MnO_4 u. s. w. gehören, und sich schwer von ihnen abgrenzen lassen. Andererseits allerdings besteht nur ein mehr formaler Unterschied zwischen den Ionen der sauren Sulfate und der sauren Acetate, von denen nur die letzteren in Ion und Neutralteil direkt zu zerlegen sind, während das bei den ersteren nur möglich ist, wenn sie das doppelte des gewöhnlich angenommenen Molekulargewichts besitzen.

3. Einfache Neutralteile.

Unsere bisherigen Betrachtungen haben sich auf solche komplexe Salze beschränkt, deren Neutralteile nach dem Typus der Salze binär zusammengesetzt sind, so dafs solche Neutralteile für sich — wenn auch wegen der Schwäche ihrer Ionen nur wenig — dissoziationsfähig sind. Unsere Definition umfafst jedoch absichtlich auch solche Komplexe, deren Neutralteil einheitlich und nicht (mefsbar) ionenspaltbar ist.

Die allgemeinst bekannten solcher komplexen Salze sind die Ammoniakverbindungen, bei denen ein oder mehrere Molekeln NH_3 die Rolle des Neutralteiles in komplexen Kationen übernehmen, und wie ein Überblick lehrt, offenbar und vorzugsweise schwache Kationen in ihrer Elektroaffinität stärken. Schon die relativ starken Erdalkalisalze bilden — allerdings leicht zersetzliche — NH_3-Verbindungen. Längst bekannt sind die Cupriammoniakverbindungen, bei denen die schwachen Cupriionen das Einzelion darstellen, von Bodländer[1] ist die Existenz von Silberammoniakionen der Zusammensetzung $[Ag_2(NH_3)_3]^{++}$ nachgewiesen worden, und in grofser Vollständigkeit sind durch die neueren Forschungen Werner's, Jörgensen's und ihrer Mitarbeiter die Amminsalze des Chroms, Kobalts, Platins etc. bekannt geworden, deren Ionenzustand namentlich von Werner untersucht und in sein bekanntes System gebracht wurde.

Nach den vorhergehenden Betrachtungen ist hier zu erwarten, dafs, je schwächer das Schwermetallkation ist, um so gröfser seine Neigung zur Addition des Neutralteiles NH_3 sein wird. Hiermit steht im Einklang, dafs thatsächlich immer von dem mehrwertigen Ion das wenigerwertige an Ammoniakadditionsneigung übertroffen wird. Während die Cuprosalze nur in beschränktem Mafse NH_3 addieren, thun dies bekanntlich die Cupriverbindungen mit gröfster Vorliebe.[2]

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 9, 730.

[2] Siehe *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 171, Referat 55 über Joannis.

Die Festigkeit, mit der Ammoniak in diesen komplexen Kationen, gehalten wird, läſst sich zahlenmäſsig durch Messung des NH_3-Partialdruckes solcher Salze feststellen. Obwohl Messungen darüber nicht vorliegen, zeigt doch die Thatsache, daſs die Kobalto- und Merkuroammoniaksalze schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ihr NH_3 verlieren, während die Cobalti- und Merkuriverbindungen völlig beständig sind, daſs in letzteren das NH_3 viel fester haftet, also in der That auch hier der höheren Wertigkeitsstufe das höhere Additionsvermögen zukommt.[1] Auch die Bildungswärmen von Amminsalzen aus Ammoniak und Salz können einen Maaſsstab für die Festigkeit der NH_3-Bindungen abgeben. Neuerdings sind solche Zahlen von Matignon[2] zusammengestellt worden, aus denen z. B. die analogen Verbindungen $ZnCl_2.4NH_3$ und $CaCl_2.4NH_3$ mit den Dissociationswärmen 119 resp. 103 K schlieſsen lassen, daſs das NH_3 an dem schwächeren Zn fester haftet, als an dem stärkeren Ca. Andere Amminsalze dissoziieren nicht analog, wie $ZnCl_2.6NH_3$ in $2NH_3 + ZnCl_2.4NH_3$, während $MgCl_2.6NH_3$ in $4NH_3 + MgCl_2.2NH_3$ zerfällt, sodaſs hier keine Vergleichbarkeit vorliegt. Über eine solche Vergleichbarkeit wären besondere Hypothesen erforderlich, zu deren Erhärtung das vorliegende Material jedoch nicht ausreichend erscheint.

Aus dem Vergleich der Dissoziationswärmen (Q) oder der NH_3-Tensionen (T) von $PdCl_2.4NH_3$ ($Q = 156$ K) und $PdJ_2.4NH_3$ ($Q = 129$ K), sowie $2AgCl.3NH_3$ ($T = 1.2$ cm Hg. 0°) und $2AgBr.3NH_3$ ($T = 8.8$ cm Hg, 0°), und ebenso von $AgCl.3NH_3$ ($T = 26.3$ cm Hg, 0°) und $AgBr.3NH_3$ ($T = 60.5$ cm Hg, 0°) scheint es, als ob das stärkere Anion (Cl) auch die festere NH_3-Bindung veranlaſst; dies läſst sich gemäſs unseren Ansichten dahin deuten, daſs das stärkere Anion das Metall zu weitergehender Ionenbildung veranlaſst, und so dessen NH_3-Additionsbedürfnis erhöht.

Daſs bei den Platinverbindungen nur die zweiwertigen ein ausgeprägtes NH_3-Bindungsbestreben besitzen, welches der vier-

[1] Hierhin gehören auch die interessanten, von Moissan (*Compt. rend.* [1898] **127**, 685 und *Chem. Centralbl.* [1898] 2, 1241) und von Güntz entdeckten Ammoniakmetalle, die als entladene komplexe Metallammoniakionen angesehen werden können. Es ist bemerkenswert, daſs Calcium eine Verbindung $Ca(NH_3)_4$, Lithium $Li(NH_3)_3$, dagegen Kalium und Natrium nur KNH_3 und $NaNH_3$ liefern, worin sich die mit zunehmender Schwäche gesteigerte Additionsfähigkeit ebenfalls sehr auffällig ausspricht.

[2] *Compt. rend.* (1899) **128**, 103.

wertigen Reihe fehlt, läſst sich so erklären, daſs die Tendenz des Platins, vierwertige Kationen zu bilden, so gering ist, daſs sie auch durch NH_3-Addition nicht genügend gestärkt werden kann; es besitzt vielmehr eine ausgesprochene Neigung zur Anionenbildung, denn alle bekannten vierwertigen Platinverbindungen enthalten das Platin nicht einmal elektrisch neutral, sondern in einem komplexen Anion, wie mit besonderer Deutlichkeit das oben S. 479 zitierte Verhalten der HITTORF-SALKOWSKI'schen Säure beweist.

Die Platinosalze sind für sich auch elektrolytisch kaum dissoziiert, Pt^{II} besitzt ebenfalls Neigung zur Bildung komplexer Anionen (wie in K_2PtCl_4), doch kommt seine Fähigkeit, in Kationen einzugehen, durch NH_3-Addition noch zum Vorschein.

Wie groſs die Erhöhung der Elektroaffinität durch NH_3-Addittion ist, läſst sich ermessen, wenn man bedenkt, daſs selbst dies sehr schwach +-elektroaffine Pt^{II} durch $2NH_3$ derart gestärkt wird, daſs es ein leicht lösliches, stark alkalisch reagierendes, also vermutlich weitgehend dissoziiertes Hydroxyd bildet, welches der Formel

$$Pt(NH_3)_2{}^{++}\ (OH)_2{}^{--}$$

entspricht, und es nimmt nicht wunder, wenn das erheblich stärkere, wenn auch noch relativ schwache Einzelion Wasserstoff durch NH_3-Addition zu einem komplexen Ion[1]

$$[H \cdot NH_3]^+,$$

dem Ammonium, wird, welches an Stärke, wie wir weiter unten ausführen werden, dem Kalium äuſserst nahe steht.

Das Beispiel des NH_3 legt nun nahe, nach weiteren additionsfähigen, einfachen Neutralteilen zu suchen, welche die Elektroaffinität schwacher Einzelionen verstärken. Und in der That findet sich eine groſse Anzahl solcher vor.

Als eine sehr einfache derartige Addition kann man diejenige des gleichen Stoffes betrachten, welcher das Ion bildet, wofür als bestuntersuchtes Beispiel das Merkuroion angeführt werden kann. Das schwache, zweiwertige Merkuriion Hg^{++} addiert als Neutralteil ein zweites Hg, um damit das viel stärkere (ebenfalls zweiwertige) Merkuriion

$$[Hg \cdot Hg]^{++}$$

---

[1] Die formale Auffassung des Ammoniums als eines durch NH_3 verstärkten Wasserstoffes ist bereits von WERNER und MIOLATI (*Zeitschr. phys. Chem.* [1893] **12**, 35) ausgesprochen worden.

zu bilden. In der That hat OGG[1] unzweifelhaft nachgewiesen, dafs die Merkurosalze nicht die Formel $Hg^{+}Ac^{1-}$, sondern $Hg_2^{++}(Ac^1)_2^{--}$ besitzen.

Die beiden zuletzt betrachteten einfachen Neutralteile, nämlich Metalle und Ammoniak, sowie die Derivate des letzteren (Methylamin, Pyridin u. s. w.), die hier nur erwähnt sein mögen, teilen die Eigentümlichkeit mit einander, dafs sie lediglich an Kationen addierbar sind. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu der Fähigkeit der salzartigen Neutralteile, sowohl mit Kationen, wie Anionen Komplexe bilden zu können; so sahen wir z. B. das AgJ im stande, einerseits mit den Kationen Ag das komplexe Kation $[Ag_2.(AgJ)]^{++}$ des Jodsilbernitrats $[Ag_3J](NO_3)_2$, wie andererseits mit dem Anion Jod das komplexe Anion $[(AgJ).J]^{-}$ des Kaliumsilberjodids $K[AgJ_2]$ zu bilden.

Es läfst sich daraus schliefsen, dafs die salzartigen Neutralteile sowohl positivierend, wie negativierend wirken können, während bei den einfachen Neutralteilen nur einer der beiden Charaktere auftritt.

Dafs es nämlich auch negativierende Neutralteile giebt, also solche, die sich an Einzelanionen zur Bildung komplexer Anionen anlagern, läfst sich an einer grofsen Reihe von Verbindungen erkennen.

Die alkalische Reaktion der löslichen gelben Chromate beweist die Schwäche des Ions CrO_4; sobald dasselbe jedoch CrO_3 als Neutralteil addiert, entsteht das viel stärkere komplexe Anion $(CrO_3).CrO_4^{--}$, dessen Salze, die Bichromate, durch das Fehlen der Hydrolyse und die gröfsere Löslichkeit vieler Salze (Ca, Sr, Ba, Cu, Ag) diese Zunahme der Elektroaffinität beweisen.

Ganz analog wie die Chromate verhalten sich nun fast alle sauerstoffhaltigen Anionen: das Ion SO_4^{--} verstärkt sich durch Addition von SO_3 zu den Pyrosulfaten mit dem komplexen Anion $[(SO_3).SO_4]^{--}$, dessen gröfsere Stärke gegenüber dem SO_4 in der leichten Löslichkeit des Baryumpyrosulfats gegen die minimale des Baryumsulfats ihren Ausdruck findet. Und so sind alle Pyrosäuren in diesem Sinne aufzufassen. Die Dithionate sind komplexe Sulfationen mit dem Neutralteil SO_2: auch das Baryumdithionat BaS_2O_6 ist leicht löslich.

[1] OGG, *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 285.

Das äufserst schwache Ion der Kieselsäure hat ein entsprechend grofses Bestreben, sich durch Addition von Neutralteilen zu verstärken, SiO_3^{--} addiert SiO_2 unter Bildung von Polysilikaten mannigfachster Art, es addiert Wolframtrioxyd, Bortrioxyd unter Bildung komplexer Anionen, deren Salze durch ihre Nichthydrolysierbarkeit und Löslichkeit die Stärkung der Elektroaffinität des komplexen gegen das Einzelion auf das deutlichste darlegen.

Auch hier zeigt sich wieder, dafs die Schwäche der Ionen sowohl ihr Bestreben, Neutralteile, wie Einzelionen eines Komplexes zu bilden, bestimmt. Die Anionen der Kieselsäure, Borsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure sind sämtlich so schwach, dafs ihre normalen Salze alkalisch reagieren, also hydrolysiert sind. Die Existenz der entsprechenden Polysäuren, die offenbar nichts anderes als sozusagen selbstkomplexe Ionen sind, kommt in der komplizierten Zusammensetzung der vielen bekannten Salzreihen dieser Säuren zum Ausdruck.

Aus der Unzahl der komplizierten anorganischen Säuren seien nur die Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäuren und die Kieselwolframsäuren hervorgehoben, in denen ein resp. mehrere MoO_3 und WO_3, analog dem NH_3 in den Amminsalzen, die Rolle des Neutralteiles im komplexen Anion übernehmen.

Auch die durch Mannit- oder Glycerinaddition bis zur Titrierbarkeit verstärkte Borsäure[1] gehört in diese Kategorie komplexer Säuren.

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und alle Anionen der Sauerstoff- und Sulfosäuren als Komplexe betrachten, in denen der Sauerstoff, resp. Schwefel den Neutralteil darstellt, durch dessen Addition die schwachen Einzelionen verstärkt werden. Es steht damit im Einklang, dafs die stärksten, weil einwertigen Anionen F, Cl, Br, J, Cy als solche bereits beständige und lösliche Elektrolyte bilden können, die schwächeren zweiwertigen O, S, Se, Te bilden in Wasser hydrolysierte oder unlösliche Verbindungen, werden jedoch durch Addition von Sauerstoff oder Schwefel als Neutralteil zu verhältnismäfsig starken (komplexen) Anionen, deren Stärke übrigens mit der Anzahl der addierten Neutralatome wächst, wie das Beispiel der schwefligen und Schwefelsäure neben vielen anderen bestätigt. Es wird durch eine solche Auffassung verständlich, weshalb die Wertig-

[1] Klein, *Bull. Soc. Chim.* (1878) **29**, 195; Copaux, *Compt. rend.* **(1898) 127**, 756.

keit der Sauerstoffsäuren der Wertigkeit der entsprechenden sauerstofffreien Säuren fast immer gleich ist. Die Sauerstoffsäuren der Halogene sind sämtlich, bis auf die Überjodsäure, einwertig, die der Schwefelgruppe sind sämtlich zweiwertig, die der Stickstoffgruppe meist dreiwertig. Bei letzteren Säuren wirkt die Abneigung der Atome gegen eine Häufung der Ladungen zur Bildung von Pyrosäuren unter Verminderung der an einem Atom haftenden Ladungen. Das tritt noch stärker bei den Sauerstoffsäuren der vierwertigen Elemente hervor, die fast ausschliefslich zweiwertige Pyrosäuren bilden. Auch die Polysulfide der Alkalien, wie K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5, dürften als durch S-Addition verstärkte Sulfide aufzufassen sein, gerade so wie die Existenz der Verbindungen $K[Br_3]^-$, $K[(J_2)J]^-$ ein wegen der Stärke der Einzelionen allerdings schwächeres Bestreben zur Komplexbildung der Halogene beweist, welches auch bei dem schwächsten der drei Halogene, dem Jod, deutlich am stärksten vorhanden ist.

Dafs die stärksten Einzelionen, die Halogene, durch Sauerstoffaddition zu noch stärkeren Ionen werden, ist offenbar, und so sind in der That die Ionen ClO_3^-, ClO_4^- und die entsprechenden Br- und J-Ionen schon nach der auffallenden Löslichkeit ihrer Salze als die stärksten existierenden Anionen zu betrachten. Dafs das Fluor keine Oxysäuren bildet, mufs wohl als individuelle Eigentümlichkeit seiner Atomaffinität betrachtet werden, könnte aber auch daher rühren, dafs seine Elektroaffinität schon zu grofs ist, um sich noch durch Addition stärken zu können. Die dreiwertigen Metalloide B, N, P, Ag, Sb bilden wasserbeständige Verbindungen, in denen sie als Anionen fungieren, nicht selbständig, sondern nur, wenn ihre Elektroaffinität durch O- oder S-Addition gestärkt worden ist.

Entsprechend der Elektroaffinität des in solchen Säuren enthaltenen Einzelions, gestaltet sich dann auch die Stärke des durch Sauerstoffaddition entstandenen komplexen Ions: die Sauerstoffsäuren der Halogene sind die stärksten, die der Schwefelreihe merklich schwächer und noch schwächer die Reihe, welcher Borsäure, Phosphorsäure, Arsensäure angehört.

Dabei liegen dem Vergleich der Elektroaffinitäten die Säureanionen in ihrer maximalen Wertigkeit zu Grunde. Diese maximale Wertigkeit, die erfahrungsgemäfs diejenige des Einzelions nach unserer eben entwickelten Auffassung ist, oder, wie man auch sagen kann, diejenige des ihnen charakteristischen metalloïden Elementes, diese maximale Wertigkeit kann in verschiedener Weise verringert werden.

Erstens können bei Nichtersatz aller dissoziierbaren Wasserstoffatome durch starke Kationen die Ionen der sauren Salze entstehen, deren gröfsere Stärke dem maximalwertigen Ion gegenüber schon oben (S. 478) besprochen wurde.

Zweitens kann durch Wasserabspaltung die Wertigkeit abnehmen, wie dies bei der Phosphorsäure bekannt ist, welche aus $H_3PO_4 - H_2O$ die Metaphosphorsäure HPO_3 bildet. Das so resultierende einwertige Metaphosphatanion PO_3^- unterscheidet sich jedoch von den Phosphatanionen wesentlich durch einen Mindergehalt an Wasser. Der Träger der positivenLadung H_2PO_4 ist gröfser als im Metaphosphation PO_3 und hält deshalb aus den oben (S. 475. 476) angeführten Gründen die Ladung fester. Dem entspricht es, dafs das Metaphosphation $[PO_3]^-$ erheblich schwächer als das Dihydrophosphation $[H_2PO_4]^-$ ist, wie die Löslichkeiten der Salze ersehen lassen. Und so ist allgemein das einwertige Anion der Orthosäure an Stärke überlegen den gleichwertigen Anionen der Pyro- und Metasäuren, welche ja einen geringeren Sauerstoffgehalt besitzen.

Mit dem Metaphosphation PO_3^- bietet einen interessanten Vergleich das Nitration NO_3^-. Auch dieses ist als das Anion einer Metasalpetersäure aufzufassen, deren maximalwertige Orthosäure H_3NO_4 sein würde. Die Nichtexistenzfähigkeit dieser Säure erklärt sich jedenfalls daraus, dafs ihr primäres Ion $[H_2NO_4]^-$ von übermäfsiger Stärke sein würde, denn es müfste nach dem eben Gesagten die Elektroaffinität des schon sehr starken NO_3^--Ions ebenso übertreffen, wie $[H_2PO_4]^-$ dem Ion PO_3^- überlegen ist. Einem solchen übergrofsen Vorrat an freier arbeitsfähiger Energie entspricht eine sehr geringe Stabilität, d. h. die Natur beugt dem Zustandekommen solcher Verbindungen hier durch Dehydratisierung vor, ganz ähnlich wie dies oben (S. 462) bereits auf anderem Gebiete zu Tage trat.

Die erwähnte maximale Wertigkeit der Sauerstoffsäuren eines Elementes, welche mit der Wertigkeit des Elementes identisch zu sein scheint, ist in letzterer vorläufig zwar nur formal begründet, doch erscheint sie auch so schon als ein willkommener Ersatz der gekünstelten valenztheoretischen Konstitutionsformeln. Für deren Konstruktion hat man z. B. im Interesse der Chlorsäure $HClO_3$ das Chlor siebenwertig angenommen und ähnliche Wertigkeitshypothesen ad hoc für jedes Element und seine verschiedenen Verbindungsstufen gemacht.

Es zeigen sich also bei der Aufstellung von Konstitutionsformeln für die Sauerstoffsäuren dieselben Schwierigkeiten, wie bei den Molekularverbindungen. Nur für die komplexen Cyanide kann wegen der Fähigkeit der Kohlenstoff- und Stickstoffatome, sich ringförmig zu verketten, die Anzahl der unkontrollierbaren Strukturbilder beliebig vermehrt werden. Es sind aber viele Doppelchloride den Doppelcyaniden in ihrer Zusammensetzung und in ihrem ganzen Verhalten analog. Hier fehlt jede Möglichkeit, ähnliche Formeln zu konstruieren, wenn man nicht willkürliche Annahmen über die Valenzen des Chlors macht. Remsen[1] hat die Struktur solcher Doppelchloride dadurch gedeutet, daſs er die Existenz zweiwertiger Doppelatome des Chlors annahm, ohne bestimmte Ansichten darüber auszusprechen, wie die Atome im Doppelatom gebunden seien. Nimmt man hierfür ebenso wie in den Sauerstoffverbindungen des Chlors dieses als mehrwertig an, so bleibt die Frage, weshalb die Mehrwertigkeit sich nur gegen Metalloïde, nie gegen Metalle oder elektrische Ladungen geltend macht. Die konstante Einwertigkeit des Chlors gegen Metalle und gegen die elektrische Ladung steht mit der Einwertigkeit aller Chlorsauerstoffanionen im besten Einklang, wenn man annimmt, daſs in ihnen die Sauerstoffatome an die einwertigen Chlorionen in ähnlicher, wenn auch festerer Weise gebunden seien, wie die Wassermolekeln in den Hydraten.

Für die Anzahl der neutralen Molekeln, welche sich an andere oder an Ionen anlagern, scheint ein Zusammenhang mit den Valenzen der Atome gar nicht zu bestehen. Die Atomvalenzen wird man am sichersten bestimmen können aus der Anzahl der elektrischen Ladungen, die sie aufzunehmen im stande sind. Danach müſsten die Halogene immer einwertig, der Schwefel immer zweiwertig sein. Indessen ist zu beachten, daſs nach solchen Vorstellungen wohl die Variabilität der Valenzen eingeschränkt zu sein scheint, daſs aber auch durch sie nicht ermöglicht wird, jedem Atom eine konstante Valenz zuzuschreiben. Quecksilber ist allerdings in den Merkuri- wie in den Merkurosalzen zweiwertig; aber die Ferro- und die Ferriionen sind einatomig, und es muſs deshalb das Eisen zwei- und dreiwertig sein. Ähnliches gilt für Kobalt, Mangan, Chrom, Kupfer, Gold, Platin.

---

[1] *Amer. Chem. Journ.* (1889) **11**, 291.

4. Hydrate.

Aufser den salzartigen Neutralteilen haben wir im Vorhergehenden einfache kennen gelernt, welch letztere sich je nach ihrem positiven oder negativen Charakter nur zur Verstärkung von Kationen oder von Anionen eignen, während die ersteren, wie gezeigt, sowohl komplexe Kationen wie Anionen zu bilden vermögen. In diese erstere Kategorie gehört nun noch ein Neutralteil, der wegen seiner allgemeinen Bedeutung eine besondere Behandlung verdient, nämlich das Wasser.

Man erkennt sofort, dafs das Wasser ein besonders geeigneter Stoff ist, um die Rolle eines Neutralteiles zu übernehmen, da es aus den zwei schwachen Ionen H^+ und OH^- besteht. Und in der That würde es nach den obigen Betrachtungen im höchsten Grade wunderbar sein, wenn das Wasser nicht besonders häufig als Neutralteil komplexer Ionen, also in Gestalt von Hydrationen aufträte.

Einen ersten Beleg für die Existenz solcher hydratisierter Ionen können die Betrachtungen von Wanderungsgeschwindigkeiten gewisser Ionen bilden. So ist neuerdings von EULER[1] und schon früher von BREDIG[2] die Erfahrung, dafs Cl, Br, J als Ionen gleich schnell wandern, während die neutralen Molekeln mit sehr verschiedener Geschwindigkeit diffundieren, sehr plausibel in dem Sinne gedeutet worden, dafs die verschiedenen Ionen mit soviel H_2O vereinigt seien, dafs hier die individuelle, für die Diffusionsgeschwindigkeit mafsgebende Masse des Halogens nicht mehr zur Geltung kommt. Wenn man bedenkt, dafs nach den Arbeiten OSTWALD's und BREDIG's[3] die Wanderungsgeschwindigkeit zusammengesetzter Ionen eine ausgeprägte Funktion der Zahl und Masse ihrer Atome ist, so liegt es nahe, diese Beziehung auch für die scheinbar einfachen, elementaren Ionen als gültig anzunehmen. Danach wäre z. B. zu erwarten, dafs die Reihenfolge der zunehmenden Atomgewichte Lithium, Natrium, Kalium auch die Reihenfolge der abnehmenden Wanderungsgeschwindigkeiten sei; es ist jedoch gerade das Umgekehrte der Fall: das schwerste Atom Kalium wandert trotz seines ebenfalls gröfsten Atomvolumens am schnellsten, das Lithium

---

[1] *Wied. Ann.* (1897) **63**, 273. Schon früher wurden mehrfach Hydrationen angenommen, vergl. darüber OSTWALD, *Lehrb. d. allgem. Chem.* (2. Aufl., Leipzig 1893) **2**, 1, 801.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **13**, 262.

[3] Ebendaselbst **13**, 191—288.

am langsamsten. Nimmt man als Grund dafür eine Hydratation der Ionen an, so müfste das Lithium erheblich stärker als Natrium, und dieses als Kalium hydratisiert sein. Eine solche Verschiedenheit des Hydratationsgrades müfste ihrerseits nach den obigen Entwickelungen mit der verschiedenen Stärke der Ionen in Zusammenhang stehen, indem das schwächste Ion das gröfste Additionsvermögen (= Bestreben, sich zu verstärken) besitzen wird. In der That ist das Lithium ein schwächeres Ion als Natrium, und das Kalium stärker als beide, was sich ohne Belege im einzelnen schon aus ihrem gesamten chemischen Verhalten bestätigt. Es darf nun nicht umgekehrt geschlossen werden, dafs alle schwachen Ionen hydratationsfähig sind; dies geht bereits daraus hervor, dafs die schwachen Ionen H^+ und OH^- — nach ihrer grofsen Wanderungsgeschwindigkeit zu schliefsen — nicht hydratisiert sind, so dafs wir jedenfalls die Hydratationsfähigkeit als eine individuelle Eigenschaft der stofflichen Natur der Ionen zu betrachten haben.

Viel augenfälliger als in den Wanderungsgeschwindigkeiten tritt uns aber die Wasseradditionsfähigkeit der Ionen in der Existenz fester Salzhydrate entgegen. Allerdings ist ein Salzhydrat nicht in dem Sinne aufzufassen, dafs seine Zusammensetzung quantitativ diejenige seiner Ionen darstellt; denn es ist bekannt, dafs aus ein und derselben Lösung bei identischen äufseren Bedingungen (Temperatur etc.) verschiedene Hydrate sich abscheiden können, während vor der Abscheidung die Ionen in der Lösung sicher in einem eindeutig bestimmten (Hydratations-) Zustand vorhanden sind. Es ist deshalb sehr wohl möglich, dafs sich auch aus hydratisierten Ionen ein anhydrisches Salz abscheidet, so dafs die Abwesenheit von Krystallwasser nicht gegen die Existenz von Ionenhydraten spricht. Dagegen erscheint die Existenz von hydratischen Krystallen als ein Beleg für die Existenz hydratisierter Ionen.

Da das Wasser einen völlig neutralen Charakter besitzt, so kann es, wie alle salzartigen dissoziationsfähigen Neutralteile, sich ebensowohl an Anionen wie an Kationen addieren, um mit ihnen komplexe Hydrationen zu bilden. Da, wie oben gezeigt, die Tendenz der Einzelionen zur Komplexbildung mit ihrer Schwäche steigt, so würden wir bei den Salzen schwacher Ionen in besonderem Mafse Hydratisierung und demnach das Vorhandensein von Krystallwasser zu suchen haben. Letzteres wird nun in ausgedehntem Mafse durch die Erfahrung bestätigt.

Während nämlich von den Kationen die starken Alkalien vorwiegend anhydrische Salze bilden, zeigen die schwächeren alkalischen Erden schon ein ausgeprägtes Bestreben zur Krystallwasserbindung, indem die überwiegende Mehrzahl ihrer Salze hydratisch ist; bei den noch schwächeren dreiwertigen Metallen, wie Aluminium, Ferri, Chromi etc., ist der Reichtum ihrer Salze an Krystallwasser bekannt, und es ist bemerkenswert, daſs auch häufig die Salze der höheren Wertigkeitsstufe[1] eines Metalles mehr Krystallwasser enthalten, als die der niedrigeren (z. B. $FeCl_2 + 4H_2O$; $FeCl_3 + 6H_2O$). Analoges zeigt sich bei Betrachtung der Anionen. Auch hier disponieren die schwächeren in ihren Salzen mehr als die stärkeren zur Hydratbildung. So bildet das Natrium mit dem starken Anion NO_3^- kein Hydrat, mit dem weniger starken Cl^- ein wenigstens unterhalb -10^0 beständiges, mit $2H_2O$, mit Br^-- und J^--Hydrate, die auch bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, und mit SO_4^{--} ein bis $+33^0$ beständiges Hydrat von $10H_2O$.

Eine exaktere Beurteilung der Tendenz der Salze, Krystallwasser zu binden, als es die Existenzfähigkeit dieses oder jenes Hydrats ist, dürfte die Kenntnis ihrer Krystallwassertensionen[2] ermöglichen, die für einige Fälle von Müller-Erzbach,[3] Frowein[4] u. a. gemessen ist. Aus dem vorliegenden Versuchsmaterial läſst sich aber wenig Vergleichbares beibringen. Die Beobachtung, daſs das höchste $ZnSO_4$-Hydrat einen höheren relativen Dampfdruck (0.68 bei 30°) als das $CuSO_4$-Hydrat (0.36 bei 33°) besitzt,[2] ist eine der wenigen für unseren Zweck verwertbaren; sie spricht in der That im erwarteten Sinne dafür, daſs das schwächere Kupfer das Hydratwasser fester hält, als das stärkere Zink.

Dem läſst sich noch eine Messung über die Dissoziationsspannung von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ anreihen, welche den relativen Wasserdampfdruck zu 0.84 bei 32° 6 ergiebt. Danach entläſst also das stärkste dieser Kationen, das Natrium, das Krystallwasser mit der gröſsten Leichtigkeit. Dagegen ist die relative Wassertension des $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.55 bei 30°) kleiner, als die des Zinksulfats, trotzdem nach der Zersetzungsspannung Mg stärker als Zn ist. Die Benutz-

[1] Über den Zusammenhang von Wertigkeit und Stärke der Ionen vergl. S. 476.

[2] Vergl. das analoge oben (S. 483) bezüglich des NH_3-Druckes Gesagte.

[3] Müller-Erzbach, insbesondere *Zeitschr. phys. Chem.* (1896) **19**, 135 und 21, 545.

[4] Ebendaselbst (1887) **1**, 5.

barkeit der Maximaltensionen für die Beurteilung der Wasserbindungstendenz wird jedoch bei Salzen, die verschiedene Hydratationsstufe besitzen, sowie überhaupt, beeinträchtigt durch die notwendig werdenden hypothetischen Annahmen darüber, welche der Hydratationsstufen, sowie welche Temperaturen vergleichbar sind.

Betrachtet man etwa die relativen Tensionen (r. D.) der Chloride von Calcium, Strontium, Baryum, über die ebenfalls Messungen der genannten Autoren vorliegen, so ergeben die Hydrate mit je $2H_2O$ und die mit je $6H_2O$ die zu erwartende Reihenfolge:

	r. D.		r. D.
$CaCl_2.2H_2O$.	0.05 (15°)	$CaCl_2.6H_2O$ . .	0.19 (15°)
$SrCl_2.2H_2O$ . .	—	$SrCl_2.6H_2O$ . .	0.26 (15°)
$BaCl_2.2H_2O$ . .	0.19 (18°)	$BaCl_2.6H_2O$ . .	—

indem vom Baryum zum Calcium die Stärke und die relative Tension abnimmt, also die Wasserbindungstendenz wächst. Würde man jedoch die höchsten bekannten Hydrate vergleichen, so fiele das Baryumchlorid mit $2H_2O$ aus der Reihe der 6fachen Hydrate; die Reihe würde aber zweifellos wiederhergestellt werden[1] für ein bisher unbekanntes Hydrat $BaCl_2 + 6H_2O$, so daſs man hiernach schlieſsen könnte, daſs für die Elemente einer natürlichen Gruppe gleichzahlige Hydrate analoger Salze vergleichbar seien.

Im allgemeinen erlaubt also auch die Existenz oder Nichtexistenz von Salzhydraten einen wenigstens qualitativen Schluſs auf die geringere oder gröſsere Elektroaffinität der Anionen und Kationen. Wendet man nun die bisher gefundenen Kriterien für die Elektroaffinität auf den Ionenbildner NH_4, das Ammonium, an, so ergiebt sich übereinstimmend, daſs dasselbe als ein Ion von der (ungefähren) groſsen Stärke des Kaliums zu betrachten ist. Löslichkeiten und Dissoziationsgrade der Ammonium- und Kaliumsalze zeigen keine nennenswerten Unterschiede, ja auffallende Ähnlichkeiten, der Mangel an Fähigkeit zur Bildung komplexer Kationen und insbesondere von Hydraten ist ebenfalls bei K und NH_4 übereinstimmend, so daſs über die Stärke des NH_4 kein Zweifel bestehen kann. Damit scheint im Widerspruch zu sein die geringe Ionenkonzentration der Ammoniaklösungen, welche das Ammoniumhydroxyd als eine sehr schwache Base charakterisieren. Dies ist jedoch nur scheinbar, weil nämlich

[1] In der Regel, aber nicht ausnahmslos ($Na_2SO_4.7H_2O$) zeigen die höheren Hydrate eines Salzes einen höheren Dampfdruck, vergl. VAN'T HOFF, *Vorlesungen* 1, 61 (Braunschw. 1898).

Ammoniaklösungen die Hauptmenge des Ammoniaks nicht in Form von NH_4OH, sondern von NH_3 enthalten dürften, und deshalb auch bei vollständiger Ionenspaltung des NH_4OH die Konzentration der $NH_4{}^+$-Ionen nur klein sein kann. Diese schon früher von Küster und von Hantzsch[1] geäufserte Annahme gedenken wir demnächst an anderem Orte durch entsprechende Messungen zu belegen.

Es dürfte hier am Platze sein, noch kurz auf das Verhältnis der Anschauungen von Werner über die Konstitution der Ammoniakverbindungen zu den dargelegten unsrigen einzugehen.

Werner hat gezeigt, dafs sich Ammoniakverbindungen und Hydrate einheitlich auffassen lassen, und dafs ihre Bildung in nahem Zusammenhange mit der Dissoziations- und Ionenbildungsfähigkeit steht. Unsere Ausführungen zeigen darüber hinaus, dafs diese Körperklasse zu derjenigen der komplexen Verbindungen gehört. Der wesentliche Unterschied zwischen Hydraten und Ammoniakaten, den wir weiter erkannt haben, ist der, dafs sich das NH_3 infolge seines einheitlich positiven und positivierenden Charakters nur an Kationen anzulagern vermag, während das indifferente H_2O sich ebensowohl an Anionen wie Kationen addieren kann. Es ist danach einleuchtend, dafs die Hydrate der aus Kation + Anion bestehenden Salze eine erheblich gröfsere Mannigfaltigkeit zeigen müssen, als die Ammoniakate, zumal es wegen der viel gröfseren Zahl schwacher (additionsgeneigter) Anionen gegenüber den Kationen sehr viel mehr Hydrate geben wird, bei denen die Wasseraddition auf Rechnung des Anions kommt. Es ist nach dieser Auffassung bereits vorauszusehen, dafs in der viel kleineren Gruppe der Salze mit schwachen NH_3-additionsfähigen Kationen sich leichter gewisse Regelmäfsigkeiten für ihre Konstitution ergeben werden, als dies für den Aufbau der komplexen Verbindungen im allgemeinen möglich ist.

Es ist zu erhoffen, dafs auf Grund der entwickelten Anschauungen über das Wesen der Komplexität sich in der Folge für die Systematik aller komplexen Verbindungen einheitliche Gesichtspunkte ergeben werden, welche ihre verschiedenartigen Typen formal ebenso zu beherrschen ermöglichen, wie es die Werner'sche Auffassung für eine Reihe von Ammoniakaten leistet. Die inneren Gründe, welche der bisher wesentlich formalen Werner'schen Systematik

---

[1] Hantzsch und Davidson, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1898) **31**, 1616; siehe auch Dissertation Davidson (Würzburg 1898), Seite 59 ff.

noch mangeln, dürften ebenfalls von einer Weiterentwickelung unserer Anschauungen zu erwarten sein, welche die von WERNER behandelten Verbindungen als ein kleines Gebiet im grofsen Bereiche der komplexen Verbindungen in sich schliefsen.

Aus den vorstehenden Erörterungen ergiebt sich, von wie grofser Bedeutung für die Charakteristik der anorganischen Elemente ihre Fähigkeit ist, elektrische Ladungen aufzunehmen, und wie die Unterschiede in dieser Fähigkeit ihre wechselnde Neigung erklären und voraussehen lassen, Molekularverbindungen zu bilden. Es dürfte jedenfalls als ein Vorzug dieser Betrachtungsweise gelten, dafs sie ermöglicht, das ungeheure Gebiet der Molekularverbindungen systematisch zu behandeln, und namentlich in Zusammenhang zu bringen mit den übrigen charakteristischen Eigenschaften der chemischen Elemente.

Die typische Fähigkeit der anorganischen Verbindungen, im Gegensatz zu den organischen, Ionen zu bilden, bedingt offenbar alle charakteristischen Unterschiede zwischen diesen beiden Gebieten der Chemie. Als solche ist vor allem der ungeheure Geschwindigkeitsunterschied im Verlaufe anorganischer und organischer Reaktionen hervorzuheben. Es braucht hier nur auf die Geschwindigkeitsunterschiede der scheinbar vollständig analogen Salzbildung und Esterbildung hingewiesen zu werden, um daran zu erinnern, dafs alle Reaktionen, in denen mefsbare Ionenmengen ins Spiel kommen, mit meist unmefsbar grofsen Geschwindigkeiten verlaufen. Es ist hiernach sehr wohl denkbar, dafs überhaupt jede Reaktionsfähigkeit an die Möglichkeit einer Ionenbildung gebunden ist, und die grofse Langsamkeit der organischen Reaktionen nur darauf beruht, dafs ihre elektrolytische Dissoziationsfähigkeit eine äufserst geringe ist. Es giebt in der That auch von beiden Seiten her Übergangsfälle, so bei anorganischen Reaktionen solche zwischen relativ schwachen Ionenbildnern ($SnCl_4 + H_2O$), bei organischen zwischen relativ starken Ionenbildnern, wie die oben (S. 470. 471) besprochenen Alkylhaloïde und die von HANTZSCH[1] entdeckten interessanten Isomerisationsfälle, z. B. des dissoziierten Isonitroäthans in undissoziiertes Nitroäthan.

Während in diesen Fällen die Möglichkeit der Ionenbildung die leichte Umlagerung der Isomeren bedingt, ist umgekehrt die schein-

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1899) **32**, 575.

bar unbegrenzte Beständigkeit anderer Isomerien nur dadurch zu erklären, dafs dort die Möglichkeit der Ionenbildung verschwindend klein ist. Da die verschiedenen Isomeren sich durch ihren Inhalt an freier Energie unterscheiden, so sollte nur dasjenige mit dem geringeren Energieinhalt beständig sein, und die anderen sich von selbst in dieses umlagern.

Dafs trotzdem Isomere neben einander beständig erscheinen, ist nur so zu deuten, dafs ihre Umwandlungsgeschwindigkeit — wegen verschwindender Möglichkeit zur Ionenbildung — ebenfalls verschwindend gering ist. Andererseits ist das fast vollständige Fehlen von Isomerien bei anorganischen Verbindungen dadurch notwendig, dafs die labile Modifikation Ionen bildet und diese mit der grofsen Geschwindigkeit der Ionenreaktionen zur stabilen Modifikation zusammentreten. Schon die notwendige gröfsere Löslichkeit der labilen Modifikation, und damit ihrer Ionen, bedingt, dafs die Umwandlung nur in der Richtung zur stabilen Modifikation als derjenigen von geringerer Löslichkeit erfolgt.

Wegen der mangelnden Elektroaffinität der organischen Verbindungen und der hierdurch ermöglichten grofsen Mannigfaltigkeit der Isomerien konnte eine befriedigende Systematik der organischen Verbindungen allein auf Grund der Valenz- und Strukturtheorie geschaffen werden, während diese Theorien für die anorganische Systematik so gut wie vollständig versagen. Diese Systematik läfst sich jedoch gerade auf Grund der nach dem Obigen so charakteristischen Gröfse der Elektroaffinität in weitem Umfange erreichen. Die Grundanschauungen liegen ja bereits in der ersten chemischen Systematik, der elektrochemischen Theorie von Berzelius, deren Durchführung aber an dem Mangel quantitativer Kenntnis der mafsgebenden Faktoren scheiterte.

Da nun die neuere Entwickelung der physikalischen Chemie zu einem Teil bereits diese quantitative Kenntnis von Haftintensität und chemischer Affinität geliefert, und die oben nachgewiesenen Beziehungen derselben zu anderen physikalischen Eigenschaften die Möglichkeit zeigen, vollständigere Kenntnisse zu erlangen, scheint es lohnend, eine neue Systematik auf dieser Grundlage zu versuchen.

Das periodische System der Elemente wird sich, wie schon oft, so auch hier, als zweckmäfsiger Führer im Gebiet der Elemente erweisen.

Betrachten wir nämlich die Horizontalreihen des Systems, so finden wir in jeder von ihnen eine Abnahme der Affinität zur

positiven Ionenladung. Das Lithium besitzt als Alkalimetall eine zwar nicht gemessene, aber nach allen übrigen Verhältnissen sehr erhebliche Tendenz zur Aufnahme positiver Ladung. Weit kleiner ist dieselbe Tendenz beim Beryllium, dessen Salze schon teilweise hydrolytisch gespalten sind.[1] Beim Bor ist der positive Charakter schon so schwach, daſs z. B. das Trichlorid vollkommen hydrolytisch zersetzt wird. Parallel dieser Abnahme an Haftintensität der positiven Ladung geht hier, wie stets, eine Zunahme der Affinität zur negativen Ladung. Bor als solches ist zwar in Form von Anionen in Lösung nicht bekannt, wohl aber zeigt es eine, wenn auch kleine Aufnahmefähigkeit für die negative Ladung, wenn diese Fähigkeit durch Sauerstoff (siehe S. 486) wie in der Borsäure verstärkt wird. Es folgen nun im Kohlenstoff und Stickstoff zwei Elemente, deren wachsende Affinität zur negativen Ladung sich in zunehmender Stärke ihrer Sauerstoffanionen ausspricht. Auch ist die Ersetzbarkeit eines Teiles oder aller Wasserstoffatome durch starkpositive Metalle wie die Alkalien im NH_3 weit leichter als im CH_4, ein Beweis dafür, daſs der Stickstoff bereits einen negativeren Charakter als der Kohlenstoff besitzt. Vielleicht ist das indifferente Verhalten, d. h. die Abneigung gegen jegliche Ionenladung des letzteren darauf zurückzuführen, daſs er wegen seiner mittleren Stellung keine der beiden Ladungen bevorzugt.[2] Sauerstoff und Fluor sind Elemente von ausgesprochener Elektronegativität, die beim Fluor ihren Gipfel erreicht, während die Aufnahmefähigkeit für positive Ladungen verschwunden ist. In den tieferen Horizontalreihen findet sich eine ganz analoge Abstufung der Eigenschaften, wobei aber doch Unterschiede sich einstellen, welche aus dem Gang der Elektroaffinität in den Vertikalreihen resultieren. In diesen nämlich findet sich eine Zunahme des positiven Charakters bei

---

[1] Lebeau, *Compt. rend.* (1898) **126**, 1272 (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 570 Ref.).

[2] Es ist bemerkenswert, daſs offenbar der Kohlenstoff durch Verbindung mit Elementen von ausgesprochener Elektroaffinität Radikale der entsprechenden Elektroaffinität zu bilden im stande ist. So erzeugt die Anhäufung von H-Atomen positivierende, die von O-Atomen negativierende Radikale. Der negative Charakter der Phenylgruppe und der ungesättigten Radikale (Henrich, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1899] **32**, 668) spricht dafür, daſs Kohlenstoff allein gröſsere —-Elektroaffinität besitzt, die jedoch durch den positivierenden Einfluſs des Wasserstoffes in den gesättigten Radikalen überwogen wird. Als negatives Element fungiert der Kohlenstoff ja auch in den Karbiden. Eine mittlere Anzahl von Wasserstoffatomen giebt dem Kohlenstoff das charakteristische neutrale Gepräge.

steigendem Atomgewicht in den Reihen Li, Na, K, Rb, Cs; Be, Mg, Ca, Sr, Ba; C, Si, Ti, Zr; N, P, As, Sb; O, S, Se, Te; F, Cl, Br, J. Besonders bei der letzteren Gruppe ist die Abnahme der Negativität aus den Messungen der Haftintensität deutlich zu erkennen, während für die vorhergehenden Gruppen solche direkte Messungen noch fehlen, jedoch durch die Betrachtung der Löslichkeiten, der Stärke ihrer Säuren und des gesamten chemischen Verhaltens vollgültig ersetzt werden.

Die Zunahme der Positivität in diesen vertikalen Hauptreihen bedingt, dafs im allgemeinen in den Horizontalreihen sich die Neutralitätsgrenze der beiden (+ und −) Elektroaffinitäten gegen die erste Horizontalreihe nach rechts verschiebt. Indessen tritt in den vertikalen Nebenreihen Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg umgekehrt eine deutliche Abnahme der Positivität bei steigendem Atomgewicht zu Tage, die aber gegen die vorerwähnte Regel wenig ins Gewicht fällt.

Da also die Neutralitätsgrenze, oder das Bereich der Kationen oder Anionen bildenden Elemente in der ersten Horizontalreihe in der Mitte liegt, in den tieferen nach rechts vorrückt, so ergiebt sich ein Überwiegen an Zahl der elementaren Kationen gegen die elementaren Anionen, und es sind z. B. die Elemente der untersten Horizontalreihe durchweg von metallischem Charakter, d. h. im stande, selbständig oder in Verbindung mit anderen Elementen als Kationen zu fungieren.

Es ist nun auffällig und bemerkenswert, dafs auch in Bezug auf Stärke die elementaren Kationen; den elementaren Anionen überlegen zu sein scheinen. Denn während z. B. die Alkalimetalle im stande sind, selbst mit den schwächsten Anionen Salze von hoher Ionenlöslichkeit zu bilden, giebt es unter den elementaren Anionen keines, welches mit fast allen, nämlich auch den schwächsten Kationen starke Elektrolyte bildet, indem die stärksten elementaren Anionen, Fluor und Chlor, eine grofse Reihe schwer löslicher oder wenig dissoziierter Salze bilden, was auch mit der Gröfse der Zersetzungsspannungen im Einklang steht.

Diese Thatsache läfst sich vielleicht in der Weise deuten, dafs die Atomaffinität der elementaren Kationen viel geringer anzuschlagen ist, als die der Anionen, was sich darin ausspricht, dafs die Metalle, wie bekannt, einatomige Molekeln bilden, während die metalloïden Molekeln durchweg mehratomig sind. Bei der Bildung von Anionen mufs daher der Ladungsaufnahme die Spaltung der Molekel

vorhergehen, bei der Bildung der Kationen dagegen ist kein Energieaufwand nötig, um die Molekel ladungsbereit zu machen.

Die Chemie der zusammengesetzten Ionen wird sich entsprechend den oben dargelegten Beziehungen in die Systematik der Elementarionen einordnen. Um diese letztere vollständig zu erreichen, bedarf es einer genauen Durchmusterung des schon vorhandenen Materiales in Bezug auf die Haftintensitäten, Löslichkeiten, Komplex- und Hydratbildungen, und der Ausfüllung der mannigfachen, noch vorhandenen Lücken.

Schon nach dem bisher vorliegenden Material darf man hierbei interessante und wichtige Aufschlüsse über den Wirkungsgrad der verschiedenen Neutralteile erwarten, die sich den verschiedenen elementaren Ionen zu addieren vermögen.

Eine spezielle Ausfühung dieser Aufgaben soll den Gegenstand einer ausführlichen Darstellung bilden.

Breslau und Braunschweig.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1899.

Berichtigungen.

Band 20, Heft 1.

S. 62 Z. 8 v. u. lies $Pt(SeAe_2)_2Cl_2$ statt $Pt(SeAe_2)_2Cl_2O$.
S. 64 Z. 20 v. u. lies Löndahl statt Lindahl.
S. 64 Z. 20 v. u. lies 27 statt **27**.
S. 65 Z. 18 v. o. lies $PtSeAe_2SAe_2Cl_2$ statt $PtSeAe_2$, $SeAe_2Cl_2$.
S. 66 Z. 10 v. o. lies **Kullgren** statt **Kullyren.**
S. 66 Z. 11 v. o. lies till statt tin.
S. 68 Z. 20 v. u. lies **Thalénit** statt **Tholénit.**
S. 68 Z. 12 v. u. lies **Forsling** statt **Jorsling.**
S. 68 Z. 12 v. u. lies till statt tin.
S. 69 Z. 9 v. o. lies **Långban** statt **Längban.**
S. 69 Z. 10 v. o. lies Förhandl statt Förkandl.
S. 69 Z. 12 v. o. lies MnO, MgO statt MnO.MgO.
S. 69 Z. 2 v. u. lies **Sala** statt **Salk.**
S. 70 Z. 1 v. o. lies **Petrén** statt **Petrin.**
S. 70 Z. 7 v. o. lies Dalarne statt Dolarne.
S. 70 Z. 8 v. o. lies Ransätit statt Ransälit.
S. 70 Z. 12 v. o. lies Högbom statt Hoybom.
S. 70 Z. 12 v. u. lies Holmquist statt Holmspisc.

Palmaer.

Band 20, Heft 3.

S. 238 Z. 11 v. o. lies — ein Gemenge von Antimon**tetra**oxyd und — statt — ein Gemenge von Antimon**tri**oxyd und —.

